Messung der Brownschen Molekularbewegung als Funktion der inneren Reibung

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Marburg

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Karl Seelis

aus Schwelm

Marburg 1914

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 20. September 1913.
Referent: Prof. Dr. F. Richarz.

Leipzig und Berlin
Verlag von Wilhelm Engelmann
1914.

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Sonderabdruck aus Zeitschrift f. physik. Chemie
Band LXXXVI, Heft 6.

Meinen Eltern
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7
A. Bemerkungen allgemeiner Art über die Brownsche Bewegung . . 7
B. Die Arbeiten von Einstein, Seddig und Perrin, sowie Ziel der vorliegenden Arbeit 8
II. Vorversuche und Arbeitsplan 10
III. Messung der innern Reibung von Glycerin-Wassergemischen 11
A. Wahl der Methode 11
B. Apparatur 12
C. Temperaturregulierung 15
D. Die Hagenbachsche Korrektion 15
E. Resultate 18
IV. Messung der Verschiebung suspendierter Zinnoberteilchen in Glycerin-Wassergemischen 19
A. Wahl der Methode 19
B. Schwierigkeiten bei der Methode 20
C. Definitive Methode 22
D. Experimentelle Einzelheiten 22
Zeitregulierung 22
Ultramikrophotographische Einrichtung 23
Temperaturregulierung 24
Präparate 25
Die untersuchten Suspensionen 26
Vergrösserung und Ausmessung 27
E. Resultate 28
V. Diskussion der vorstehenden Resultate 29
A. Das Verteilungsgesetz der Verschiebungen in der Ebene 29
B. Feststellung der mittlern Abweichung $\vartheta^{(n)}$ vom wahren Verschiebungswert Δ_x bei Berücksichtigung von n Verschiebungen 34
C. Kritik der obigen Resultate 40
Vermutung, dass ein systematischer Fehler vorliege 40
Einschaltung: **Über ein Verdachtsmass auf systematische Fehler** . 41
Feststellung des Verdachtsmasses auf systematische Fehler 51
VI. Absolute Messungen 53
A. Erste Methode zur Bestimmung des Radius 53
B. Zweite Methode zur Bestimmung des Radius 54
Die Zahl der Zinnoberteilchen in 1 ccm Suspension 54

Seite

Bestimmung der Menge Zinnober in 1 ccm Suspension 55
2. Bestimmung des Radius 57
C. Absolute Prüfung des Einsteinschen Gesetzes 57
VII. Versuch zur Erklärung der gefundenen Abweichungen von der Theorie 57
A. Die körnige Struktur der Oberfläche der Teilchen 57
B. Über die Gültigkeitsgrenzen des „erweiterten Stokesschen Gesetzes“ 59
C. Anwendung auf unsern Fall 62
D. Einfluss von Komplexmolekülen aus Glycerin und Wasser 63
VIII. Kurze Zusammenfassung der Resultate 65

I. Einleitung.

A. Bemerkungen allgemeiner Art über die Brownsche Bewegung.

Die Brownsche Bewegung ist eine Erscheinung, die seit ihrer ersten Beobachtung durch den englischen Botaniker Brown (1827) ständig das Interesse der Physiker auf sich lenkte und eine Erklärung verlangte. Sehr bald erkannte man ihre grosse Allgemeinheit. Die Träger der Bewegung sind kleine, in andern Medien suspendierte Teilchen und können fest, aber auch flüssig oder gasförmig sein. Erforderlich ist nur, dass sie genügend klein sind (Durchmesser etwa zwischen 0·004 und 15 μ). Einbettungsmedien sind Gase und Flüssigkeiten. Je nach der Grösse der Partikelchen, der Temperatur und der Zähigkeit des umgebenden Mediums ist die Bewegung mehr oder weniger lebhaft. Ihr wesentlichstes Merkmal aber ist die vollkommene Ungeordnetheit. Erscheint dennoch die Bewegung ihrem Charakter nach nicht allein dem Gesetz des Zufalls unterworfen, so vermögen wir stets leicht eine äussere Ursache zu erkennen, die bei Messungen Anlass zu falschen Resultaten geben kann. Insbesondere kommen hier Erschütterung, mechanische und thermische Konvektionsströmung, Verdunstung und die Wirkung eines elektrischen Feldes in Betracht.

In ihrem Wesen richtig erfasst wurde die Bewegung zum ersten Male von Chr. Wiener[1]), dessen Erklärung bis heute in den Hauptpunkten anerkannt wird. Nach ihr ist die Brownsche Bewegung eine Folge der Molekularbewegung in der Suspensionsflüssigkeit. Nach demselben Prinzip wie die Flüssigkeitsmoleküle werden auch kleine, von ihnen gestossene Partikelchen Bewegung zeigen, die umso lebhafter ist,

[1]) Pogg. Ann. **118**, 79 (1863).

je lebhafter einmal die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle, und je grösser anderseits die Wirkung des Einzelstosses ist, d. h. je kleiner das suspendierte Teilchen im Verhältnis zu den stossenden Molekülen ist.

Aber wir vermögen die Brownsche Bewegung durch eine naheliegende Fiktion von einer Folge zu einem Bild der Molekularbewegung zu erheben. Ist nämlich das suspendierte Teilchen klein genug, so liegt, vom Standpunkt der kinetischen Theorie aus betrachtet, nichts vor, das gestossene Teilchen vom stossenden Molekül anders zu unterscheiden als nur durch Masse und Raumerfüllung oder Wirkungssphäre. Das läuft aber darauf hinaus, das suspendierte Teilchen als gleichwertig mit den Suspensionsmolekülen zu erachten: man kann es im weitern Sinne als Molekül erfassen, als Molekül eines Stoffes, dessen Molekulargewicht vielleicht in die Millionen geht. In diesem Sinne spricht man auch von Brownscher Molekularbewegung, schliesst also in diese Bezeichnung die kinetische Theorie und die genannte Fiktion ein.

B. Die Arbeiten von Einstein, Seddig und Perrin, sowie Ziel der vorliegenden Arbeit.

Wider Erwarten lieferten die ersten Messungen zwar qualitativ, doch nicht quantitativ eine Bestätigung der kinetischen Theorie. Der Grund liegt darin, dass kein Auge und viel weniger die träge, zeichnende Hand dem zitternden Hin und Her zu folgen und den wahren Wert des zurückgelegten Weges zu ermitteln vermag.

Erst seit 1905 datiert die so lange ersehnte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Entwicklung der statistischen Mechanik setzte Einstein[1]) vor allem und v. Smoluchowski[2]) instand, auf verschiedenen Wegen zu einer Theorie zu gelangen, die in ihrem Schlussresultat bis auf einen Zahlenfaktor übereinstimmt. Später hat Langevin[3]) die Rechnung v. Smoluchowskis nachgeprüft und die ursprüngliche Einsteinsche Δ-Formel auch auf diesem Wege erhalten. In derselben Abhandlung hat Langevin noch einen dritten Weg gezeigt, der zu der Δ-Formel von Einstein führt. Dieselbe lautet:

$$\Delta^2 = \frac{R \cdot \vartheta}{N} \frac{\tau}{3\pi\eta\varrho}.$$

Hier bedeuten:

Δ die Grösse der Verschiebung des suspendierten Teilchens

[1]) Ann. d. Phys. [4] **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906).
[2]) Ann. d. Phys. [4] **21**, 756 (1906).
[3]) Compt. rend. **146**, 350 (1908).

während der Zeit τ (über die genauere Definition vgl. S. 29);

ϑ und η die Temperatur und die innere Reibung der umgebenden Flüssigkeit;

ϱ den Radius der suspendierten Teilchen;

R die universelle Gaskonstante;

N die Avogadrosche Konstante; N und R sind dabei auf ein Mol bezogen.

Das Neue ist, dass man von der Ermittlung des in Wahrheit zurückgelegten Weges absieht und nur die Entfernung zwischen Anfangs- und Endlage des Teilchens ohne Rücksicht auf die vielen Zickzackabweichungen misst.

Gute Bestätigungen erfahren diese theoretischen Arbeiten durch experimentelle Untersuchungen von Seddig[1]) und Perrin[2]). Von den Svedbergschen[3]) Arbeiten sehe ich absichtlich ab, weil mir an und für sich und zumal in Rücksicht auf die Resultate die Voraussetzungen der Methode zu gewagt erscheinen, um quantitative Resultate aus ihnen ableiten zu dürfen. Den Arbeiten der beiden andern Forscher gemeinsam ist, dass durch direkte Beobachtung die Komponenten der Verschiebungen einer bestimmten, nämlich der zur Mikroskopachse senkrechten Ebene gemessen wurden. Perrin verwandte ein gewöhnliches Mikroskop in Verbindung mit einer Hellkammer und punktierte etwa von 30 zu 30 Sekunden die Lage eines Teilchens auf quadriertem Papier. Seddig bediente sich eines Ultramikroskops und wandte das photographische Verfahren an, indem er durch Doppelaufnahmen die Lage jedes einzelnen Teilchens vor und nach Ablauf von $^1/_{10}$ Sekunde fixierte. Was ich an experimentellen Einzelheiten ihren Arbeiten entnommen habe, kann später an passender Stelle ersehen werden. Hier mögen vorläufig ihre Resultate wiedergegeben werden, die sich speziell an die Einsteinsche Δ-Formel knüpfen.

Perrin gelang es, alle in der Formel vorkommenden Grössen ab-

---

[1]) M. Seddig u. Bem. v. F. Richarz: „Messung der Abhängigkeit der Brownschen Bewegung von der Temperatur". Marb. Sitz.-Ber. 1907, S. 182; M. Seddig, Phys. Zeitschr. **9**, 465 (1908); Habilitationsschr. Frankf. 1909; Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 360 (1912),

[2]) J. Perrin und Chaudesaigues, Compt. rend. **147**, 1044 (1908); J. Perrin und Dabrowski, Compt. rend. **149**, 477 (1909); J. Perrin, Kolloidchem. Beih. S.-A. **1**, 221 (1910); J. Perrin, Compt. rend. **152**, 1380 (1911); J. Perrin und Bjerrum, Compt, rend. **152**, 1569 (1911).

[3]) Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis, [4] 4 (1907).

solut festzustellen. Er konnte sie also dazu benutzen, die Zahl N der im g-Molekül enthaltenen Moleküle zu bestimmen. Er erhielt so den Wert:

$$N = 7{\cdot}15 \,.\, 10^{23},$$

der mit dem aus der Planckschen Strahlungstheorie und aus der Elektronentheorie gefolgerten Wert:

$$N = 6{\cdot}19 \,.\, 10^{23}$$

nahe Übereinstimmung zeigt.

Seddig gelang es, die Temperaturabhängigkeit der Brownschen Bewegung in dem Temperaturbereich von 5° bis 90° festzustellen. Er erhielt Werte, die durchweg im gleichen Sinne um etwa 6% von den durch die Formel verlangten Werten abwichen.

Als das Ziel der vorliegenden Arbeit, welche ebenso wie die Seddigsche von Prof. Dr. F. Richarz veranlasst wurde, kann kurz das bezeichnet werden, zu untersuchen, ob die Δ-Formel ihre Gültigkeit behält, wenn man vom flüssigen zum amorph festen Körper, d. h. zu grössern innern Reibungen übergeht.

II. Vorversuche und Arbeitsplan.

Es lag nahe, für die folgenden Untersuchungen Gelatine oder ähnliche Körper als Suspensionsmedien zu verwenden. Zeigen sie doch in einem verhältnismässig engen Temperaturbereich eine grosse Veränderlichkeit der innern Reibung.

Meine ersten Vorversuche erstreckten sich denn auch auf Lösungen von Gelatine, Stärke, Agar—Agar und ähnlichen Stoffen in Wasser. Sowohl durch Konzentrations- wie durch Temperaturänderung wurde die innere Reibung variiert. Kleine suspendierte Zinnoberteilchen waren die Träger der Bewegung. In der Tat zeigte sich — wie zu erwarten war — qualitativ eine Verlangsamung der Bewegung bei Anwachsen der innern Reibung, bis sie im zähen, festen Zustand vollkommen, wenigstens für unser Auge, verschwand.

Doch ein wichtiger Umstand verbot, auf diesem Wege weiter zu gehen. Aus einer Arbeit von P. von Schröder[1]), auf die ich durch Herrn Dr. Körner aufmerksam gemacht wurde, ergibt sich nämlich, dass die Zähigkeit einer Gelatinelösung von bestimmter Konzentration und bestimmter Temperatur keine eindeutige Konstante ist, sondern sich zeitlich in bestimmtem Sinne ändert. Diese Tatsache ist auf Rechnung eines hydrolytischen Vorgangs zu setzen und macht sich in vielen Kolloiden geltend, deren Moleküle keine bestimmten chemischen Individuen darstellen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903).

Wollte ich bei den genannten Körpern bleiben, so hätte der Einfluss des hydrolytischen Vorgangs in Rechnung gesetzt werden müssen. Oder aber es hätte die zur Feststellung der Grösse der Brownschen Bewegung verwandte Gelatineprobe bis zum Moment der Beobachtung dieselbe thermische und zeitliche Vorgeschichte haben müssen, wie die zur Bestimmung der innern Reibung dienende Probe bis zu dieser Bestimmung. Diese beiden Wege schienen mir ungangbar.

Frei von obigem Übelstand sind nun die Öle, Fette und Harze. Hier kann man auch z. B. durch Terpentinöl-Kolophoniumgemische in verschiedener Konzentration die Zähigkeit sehr variieren. Doch sind auch diese Stoffe keine eindeutigen chemischen Individuen, was sich darin äussert, dass die Viskosität (wie viele andere Eigenschaften) von Erzeugnissen verschiedener Bezugsquellen unter sonst gleichen Umständen verschieden ist. Es blieb mir nach dem Angeführten nur noch Glycerin übrig; und ich beschloss daher, Glycerin—Wassergemische bei meinen Versuchen zu verwenden. Will man die Brownsche Bewegung in Medien von grösserer innerer Reibung, als sie Glycerin besitzt, untersuchen, so wird einem wohl oder übel nichts anderes übrig bleiben, als zu Kolophonium—Terpentinölgemischen etwa zu greifen.

Die Viskosität aller zähen Flüssigkeiten ist von der Temperatur stark abhängig, eine Erscheinung, die von dem Beispiel der gelatinösen Körper her einem jeden geläufig ist. Eine exakte Temperaturregulierung und -bestimmung musste also für die Wahl meiner Messungsmethoden ausschlaggebend sein.

Eine Veränderung der innern Reibung konnte ich einmal durch Temperatur-, sodann aber in noch stärkerem Masse durch Konzentrationsänderung erreichen. Ich beschränkte mich in meinen Versuchen auf das letztere, da es mir um die Abhängigkeit nicht von der Temperatur, sondern von der innern Reibung zu tun war. Ich machte daher alle Versuche bei 25°, einer Temperatur, die etwas über Zimmertemperatur liegt und sich daher leicht regulieren lässt.

Die Arbeit umfasste nun zwei Teile: einmal die Ermittlung der Verschiebung von suspendierten Teilchen und dann die Bestimmung der innern Reibung des betreffenden Gemisches.

III. Messung der innern Reibung von Glycerin—Wassergemischen.

A. Wahl der Methode.

Für die Bestimmung der innern Reibung kamen hauptsächlich zwei Methoden in Frage.

Einmal lehrt die Stokesche Formel, aus der Geschwindigkeit kleiner, fallender Kugeln die Viskosität zu besimmen. Doch verlangt die strenge Gültigkeit der Formel, dass der Radius der fallenden Kügelchen verschwindend klein ist gegenüber der allseitigen Ausdehnung des zähen Mediums[1]). Ich hätte also zu jeder Bestimmung ausserordentlich viel Substanz benötigt.

Diesen Übelstand vermeidet man bei der zweiten, der Transpirationsmethode nach Poiseuille. Über die Gültigkeitsgrenzen des Poiseuilleschen Gesetzes in dem fraglichen Viskositätsbereich sind namentlich von H. Glaser[2]) Untersuchungen angestellt worden, welche zeigen, dass auch die Strömung sehr zäher Flüssigkeiten durch enge Röhren innerhalb weiter Grenzen der Versuchsbedingungen quantitativ dem Poiseuilleschen Gesetz folgt.

B. Apparatur.

Bei den neuesten und sorgfältigsten Viskositätsbestimmungen zerfällt die Apparatur in den Druck- und den Reibungsapparat. Ich erzeugte den notwendigen Druck durch einen in verschiedener Höhe aufstellbaren Wasserbehälter, dessen Niveau durch eine Mariottesche Flasche konstant gehalten wurde, und von dem ein Schlauch in eine Druckflasche hinunterführte. Von hier aus führte ein Schlauch zu einem Quecksilbermanometer, an dem der Überdruck über dem äussern Luftdruck abgelesen wurde, und dann weiter zum Reibungsapparat.

Dieser ist in der Fig. 1 dargestellt. Das bei ihm angewandte Prinzip des Hin- und Herströmens ist von Thorpe und Rodger[3]) entlehnt. Dagegen bin ich in gewissen Einzelheiten der Ausführung von ihnen und ihren Nachfolgern abgewichen. Der Apparat lässt sich mit leichter Mühe von jedem Glasbläser herstellen[4]).

Die beiden Kugeln K_1 und K_2 sollen möglichst gleich gross sein und sich bei guter Justierung in gleicher Höhe befinden. In diesem Fall soll ausserdem die Kapillare C horizontal liegen. Das bedingt gleiche Länge der Ansätze A_2 und A_3. Sämtliche Ansätze A haben gleiche innere Weite. Mittels Kautschukschläuchen S ist die Kapillare auswechselbar.

Vermöge der beiden Dreiwegehähne H_1 und H_2 und weiterer

[1]) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. [4] **22**, 287 (1907).

[2]) Erl. Diss. 1906.

[3]) Phil. Trans. **185** A II, 397 (1895).

[4]) Die Anfertigung meines Apparates geschah in der Werkstatt von Otto E. Kobe, Marburg.

Schlauchverbindungen können beide Seiten des Reibungsapparats nach Belieben mit der Druckluft und der Aussenluft in Verbindung gesetzt werden.

Den drei Marken m_1, m_2 und m_3 liegt folgende Bedeutung bei: Ist die Flüssigkeitsoberfläche rechts bei m_1, so soll sie links bei m_1' sein. Wird die Flüssigkeit durch die Druckluft nun rechts heruntergetrieben, so soll ihr Oberflächenspiegel links und rechts gleichzeitig m_2' und m_2, sowie m_3' und m_3 erreichen. Nachdem also der Apparat justiert ist, wird rechts die zu untersuchende Flüssigkeit hineingegossen. Sodann wird sie bis zur Marke m_3 hinuntergedrückt, während der Überschuss der hineingegossenen Flüssigkeit bei m_3' in den Reservebehälter R geht.

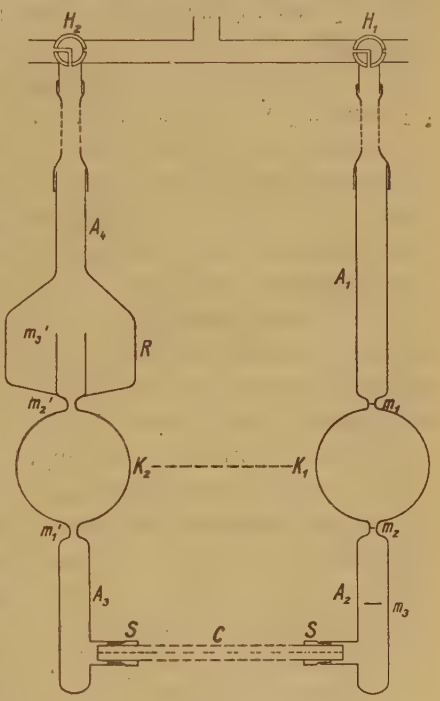

Fig. 1.

Die Einschnürungen unmittelbar über und unter den Kugeln hatten einen Durchmesser von ca. 3 mm, so dass man einerseits noch sehr genau den Zeitpunkt des Durchgangs des Flüssigkeitsspiegels durch die Marken fixieren konnte, anderseits den bei zu kleinem Durchmesser häufig auftretenden Übelstand vermied, dass der Flüssigkeitsspiegel zerriss, und sich Bläschen bildeten.

Die Kugeln waren nur sehr schwer genau gleich herzustellen. Doch wurde der hieraus stammende Fehler durch eine passende Wahl von m_3 eliminiert. Diese Marke bestimmt nach dem Gesagten die im Apparat verbleibende Flüssigkeitsmenge und wurde so gewählt, dass bei allen Versuchen der zeitliche Abstand zwischen dem Durchgang der Flüssigkeitsspiegel durch m_1 und m_1' einerseits und m_2 und m_2' anderseits der gleiche war; doch mit der Massgabe, dass, wenn m_1' später als m_1 durchflossen wurde, m_2' früher als m_2 erreicht wurde. Durch solche einmalige Wahl von m_3 wurde bewirkt, dass wegen der Symmetrie der Seiten des Reibungsapparats zu dem Äquator der Kugeln der zeitlich genommen mittlere Stand der Flüssigkeitsspiegel beiderseits der Äquator

ist. Als Druck ist also nur der am Manometer abzulesende Überdruck in die Poiseuillesche Formel einzusetzen.

Trotzdem zeigten die Durchflusszeiten stets sehr kleine Abweichungen untereinander, je nachdem der Durchfluss von m_1 nach m_2 oder umgekehrt erfolgte. Diese rühren einmal davon her, dass die Ansätze A_2 und A_3 nicht genau gleich lang waren, anderseits von kleinen Fehlern in der Justierung. Beides wurde dadurch eliminiert, dass ich die Durchflusszeiten gleichwertig berücksichtigte, also sowohl die von m_1 nach m_2 wie die in umgekehrtem Sinne.

Das Kugelvolumen v zwischen den Marken m_1 und m_2 wurde sehr einfach dadurch ermittelt, dass ich den rechten Teilapparat mit einem Hahn versah und Wasser von m_1 bis m_2 ausfliessen liess, dessen Gewicht ich bestimmte. Aus mehrern derartigen Bestimmungen ergab sich das Volumen v sehr genau übereinstimmend zu 21·70 ccm.

Die Durchflusszeiten wurden mit einer $^1/_5$-Sekundenstoppuhr festgestellt, die ihrerseits mit dem Institutschronometer verglichen wurde. In der Tabelle 2 sind die an der Stoppuhr selbst abgelesenen Zeiten angegeben, in der Tabelle 3 dagegen die korrigierten Zeiten.

Grosses Gewicht legte ich auf eine gute Auswahl der Kapillaren. Das von mir eingeschlagene Verfahren ist dem bei Kalibrierung von Thermometern angewandten nachgebildet. Da zur Vermeidung der Parallaxe stets Ablesungen auf spiegelndem Massstab gemacht werden mussten, war es sehr ermüdend und wegen der grossen Menge des untersuchten Materials sehr zeitraubend.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Radius erwies sich die nächstliegende, nämlich Auswägen mit Quecksilber, am empfindlichsten. Gerade hier zeigte sich, dass der Querschnitt von Messung zu Messung infolge Verunreinigung wenn auch nur äusserst wenig, so doch merkbar kleiner wurde, dagegen gleich nach einer neuen Reinigung den zuerst gemessenen Wert wieder annahm. Derartige Beobachtungen veranlassten mich, auf die Reinigung des gesamten Reibungsapparats grosses Gewicht zu legen (Spülung mit Säuren, Alkali Kaliumbichromat mit Schwefelsäure, Wasser und Alkohol und Austrocknung mit Luftpumpe). Tabelle 1 enthält die Dimensionen der verwandten Kapillaren in cm angegeben.

Tabelle 1.

Kapillare	1	2	3	4
Länge	17·95	23·98	19·89	21·93
Radius	0·02217	0·02703	0·03204	0·04712

C. Temperaturregulierung.

Um die Viskositätsbestimmung bei der gewünschten Temperatur ausführen zu können, wurde der ganze Reibungsapparat in einem geräumigen Wasserbade untergebracht. Die Temperatur wurde an einem in $^1/_5{}^0$ geteilten, reichsamtlich geprüften Laboratoriumsthermometer abgelesen, so dass $^1/_{50}{}^0$ noch recht genau geschätzt werden konnten.

Eine gute Durchmischung des Bades wurde durch zwei von einem Heissluftmotor getriebene, am Boden des Gefässes angebrachte Flügelrührer bewirkt. Zum Schutze gegen die Umgebung wurde das Wasserbad mit der Heizvorrichtung von einem etwas weitern Mantel aus Blech umgeben. Die Heizung selbst geschah durch Gasflammen, deren Höhe durch einen Thermoregulator bedingt war.

Als Regulatorflüssigkeit, die sich der grössern Empfindlichkeit wegen in einem verhältnismässig grossen Glasgefäss im Wasserbade befand, wurde wegen seines hohen Ausdehnungskoeffizienten Toluol gewählt. Zwischen ihr und der Sperrflüssigkeit Quecksilber wurden einige Kubikzentimeter $CaCl_2$-Lösung angebracht, weil Toluol gern zwischen Glas und Quecksilber durchkriecht und eine gute Regulierung vereitelt. Infolge der starken Ausdehnung des Toluols sperrt das Quecksilber bei zu hoher Badtemperatur den Gaszufluss in dem Reguliermechanismus ab. Eine Zweigleitung mit Hahn trägt Sorge, dass die Flammen nie völlig erlöschen können.

Ausserordentliche Empfindlichkeit erreichte ich dadurch, dass ich den Spielraum zwischen der minimalen und der maximalen Flammenhöhe möglichst verkleinerte. Der Regulator bewirkt nämlich keine strenge Konstanz der Temperatur, sondern ein Schwanken um eine Mittellage. Theoretisch müsste es zwar eine Flammenhöhe geben, die — bei konstanter Temperatur der Umgebung — die Badtemperatur dauernd auf der gewünschten Höhe hielte. Je enger nun die Schwankungen um diese theoretische Flammenhöhe nach oben und unten hin gewählt werden, um so kleiner müssen offenbar auch die Temperaturschwankungen ausfallen.

D. Die Hagenbachsche Korrektion.

Ed. Hagenbach[1]) hat die Poiseuillesche Formel durch ein Korrektionsglied erweitert, so dass sie lautet:

$$\eta = \frac{\pi . p . g . t . r^4}{8 . v . l} - \frac{v . s}{10\pi . t . l}.$$

[1]) Pogg. Ann. **109**, 385 (1860).

Hier bedeuten:

η die innere Reibung;
p den treibenden Druck in Zentimetern Wassersäule (in Tabelle 3 ist der Druck in Zentimetern Quecksilber angegeben);
g die Erdbeschleunigung;
t die Durchflusszeit;
v das Durchflussvolumen;
l die Länge und
r den Radius der Kapillare;
s das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit.

Hagenbach gelangt zu seiner Formel durch den folgenden Ansatz: Der treibende Druck muss zweierlei leisten, einmal die innere Reibung überwinden und sodann der ausfliessenden Flüssigkeit ihre Geschwindigkeit erteilen. Da diese Geschwindigkeit bei kurzen und weiten Röhren grösser ist als sonst, so erscheint die Hagenbachsche Korrektion für solche geeignet. Unter diesem ersten Gesichtspunkt betrachtet, müssten die Viskositätsmessungen unter Anwendung der Hagenbachschen Korrektion bei Röhren verschiedener Dimensionen zu demselben Werte führen.

Von anderer Seite[1]) aus wird jedoch der genannten Korrektion eine andere Deutung beigelegt. Man will sie hier nur auf den Fall angewandt wissen, dass die Flüssigkeit ins Freie fliesst. Für diese Ansicht scheint die Tatsache zu sprechen, dass aus der korrigierten Formel ein mit der Erfahrung übereinstimmender Wert für die Ausflussmenge — die bekanntlich von dem elementartheoretisch zu erwartenden Wert $\sqrt{2gh}.q$ abweicht — gefolgert werden kann. Von diesem zweiten Gesichtspunkte aus wäre also die Anbringung der Korrektion wie in meiner, so in allen den Methoden, bei denen das Prinzip des Hin- und Herströmens oder überhaupt kein freier Ausfluss in Anwendung kommt, am falschen Platze.

Ich war der Meinung, die Frage dadurch lösen zu können, dass ich einmal wirklich die Flüssigkeit frei auslaufen liess, die Hagenbachsche Korrektion anbrachte und den so erhaltenen Wert verglich mit dem Wert, den ich unter sonst gleichen Umständen bei meiner Methode ohne Hagenbachsche Korrektion erhielt. Tabelle 2 enthält die Resultate der hierzu angestellten Versuche; die η-Werte sind auf 25° reduziert.

[1]) Fr. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 10. Aufl. S. 243 u. 244; Winkelmann, Handb. d. Physik, Artikel über inn. Reibg., 2. Aufl. 1908. Bd. I, S. 1382. Autor L. Graetz.

Tabelle 2.

Kapillare	1	2		3		
Zahl der Versuche	8	4	2	6	4	4
Ausfluss	in Kugel		frei	in Kugel		frei
Ausflusszeit	490	521	443	218	167	147
$10^5 \eta$ ohne Korr.	910	906	913	918	923	942
$10^5 \eta$ mit Korr.	901	900	906	900	900	916
1. Gesichtspkt.	901	900		900	900	
2. „	910	906	906	918	923	916

Nach der Tabelle stimmen die bezüglichen Werte recht schlecht überein. Das zeigt sich besonders bei den Versuchen mit Kapillare 3, bei denen die Hagenbachsche Korrektion schwerer ins Gewicht fällt als bei den andern. Allgemein zeigt sich nämlich, dass ich bei kürzerer Ausflusszeit höhere Viskositätswerte erhalte. Der Wert 916 stimmt also sehr schlecht mit den beiden andern überein.

Mit viel mehr Recht muss man nach derselben Tabelle den ersten Gesichtspunkt unterstützen. Denn die nach meiner Methode gefundenen Werte zeigen ohne Hagenbachsche Korrektion bei Verkleinerung der Ausflusszeit Anwachsen des Viskositätswerts, mit ihr aber sehr gute Übereinstimmung. Man kann sie deshalb als Korrektion bezüglich der Rohrdimensionen — oder genauer bezüglich der Durchflussgeschwindigkeit — ansprechen, wie das der erste Gesichtspunkt verlangt.

Zwei wesentliche Momente veranlassten mich weiterhin, die Anbringung der genannten Korrektion auch für das Prinzip des Hin- und Herströmens durchaus anzuerkennen.

Einmal hätte bei den Versuchen, bei denen freier Ausfluss stattfand, noch eine weitere Korrektion im gleichen Sinne angewandt werden müssen, weil sich die verzögernd wirkende Tröpfchenbildung nicht vermeiden lässt. Einerseits ist es nun sehr wohl möglich, dass diese Korrektion zufällig gerade von derselben Grössenordnung ist wie die Hagenbachsche; anderseits steht fest, dass diese Korrektion in der Hagenbachschen nicht enthalten ist.

Sodann kann durch Versuchsfehler, also etwa falsche Rohrdimensionen oder zu grossen Druck, die innere Reibung stets nur zu gross gemessen werden. Denn dann hat der Druck nicht nur die Reibung zu überwinden, sondern auch Bewegung zu erteilen; oder aber die Flüssigkeit bewegt sich nicht mehr streng — wie theoretisch zu verlangen ist — in Fäden parallel zur Röhrenachse, sondern etwa turbulent. Der wahre Wert der innern Reibung wird also stets etwas kleiner als der

gemessene anzunehmen sein. Aus meiner Tabelle ergibt sich aber mit Evidenz, dass sich der η-Wert 900 etwa asymptotisch ergeben würde, wenn man für längere Ausflusszeiten sorgte, also die Geschwindigkeit in der Röhre verkleinerte.

In der Tat erscheint es mir ungerechtfertigt, zu sagen: die frei ausfliessende Flüssigkeit nimmt mehr Bewegungsenergie aus dem System mit als die in ein weiteres Bassin fliessende, wenn die Ausflussgeschwindigkeiten die gleichen sind.

In all den Arbeiten von Thorpe und Rodger und ihren Nachfolgern, die ich in der Literatur vorfand, war die Hagenbachsche Korrektion — augenscheinlich ohne Kenntnis der genannten Angriffe — stets angebracht worden. Durch meine Untersuchungen werden ihre Resultate also nachträglich gerechtfertigt.

E. Resultate.

Tabelle 3 enthält nunmehr die Resultate meiner Viskositätsmessungen, bei denen durchweg die Hagenbachsche Korrektion angebracht ist. Die Angabe der Mischung — also etwa 30% — ist so zu verstehen, dass 30 ccm Glycerin mit 70 ccm Wasser vermischt wurden. Wegen einer etwaigen Kontraktion sind dies also nicht streng Volumprozente.

Tabelle 3.

Mischung	Kap.	Zahl der Versuche	Druck	Ausfluss-zeit	Temperatur	$10^3 . \eta$
H_2O	1, 2, 3	22	vgl. Tabelle 2		25·00	9·00
15%	1	2	6·15	680	25·17	13·50
	1	4	5·33	786	25·01	13·54
30%	1	2	5·23	1285	25·00	21·73
	3	3	5·45	314	24·91	21·74
35%	3	4	4·45	449	25·30	25·38
40%	3	4	4·90	490	25·08	30·54
50%	3	5	4·76	746	24·98	45·21
55%	3	4	7·26	624	25·01	57·8
75%	3	2	7·26	1750	25·12	162·0
	4	4	7·15	419	25·13	162·1
	4	4	7·15	377	27·52	145·8
Glycerin	4	2	8·43	1980	25·12	903

Die Abmessung geschah mit Hilfe von Büretten. Selbstverständlich berücksichtigte ich dabei die Tatsache, dass Glycerin vermöge seiner hohen Zähigkeit lange Zeit an der Wand festklebt.

Den hohen Einfluss der Temperatur erkennt man aus den Daten,

die bei der 75%igen Mischung gegeben sind. Ein Temperaturanstieg um 1° bewirkt hier eine Verringerung der innern Reibung um 4·5%.

IV. Messung der Verschiebung suspendierter Teilchen in Glycerin—Wassergemischen.

A. Wahl der Methode.

Die Hauptaufgabe bestand darin, die Verschiebung suspendierter Partikelchen objektiv festzustellen. Für die Wahl der Methode waren wesentlich zwei Überlegungen massgebend.

Bei den Vorversuchen merkte ich übereinstimmend mit Seddig, dass von den in grosser Menge untersuchten Suspensionen (vornehmlich Wasserfarben) sich Zinnober wegen seines sowohl im gewöhnlichen wie im Ultramikroskop sehr kontrastreichen Bildes auszeichnete. Nun zeigten aber diese Suspensionen wegen des hohen spezifischen Gewichts des Zinnobers die unangenehme Eigenschaft, dass sich besonders die grössern Partikelchen, die noch sehr wohl Brownsche Bewegung zeigten, leicht am Boden festsetzten. Hierzu kommt noch die Adhäsionswirkung von Objektträger und Deckglas, die, zuweilen unter besonders günstigen Umständen, mit ungewohnter Schnelligkeit die Teilchen, und zumal die grössern, fixiert, während die kleinern dazu längere Zeit in Anspruch nehmen. Ich machte mich davon mehr oder weniger frei, wenn ich bei meinen Versuchen möglichst kleine Partikelchen verwandte. Da ferner die Bewegung dieser Teilchen schneller ist als die der grössern, musste ich bei ihrer Anwendung auch in den zähen, bewegungshinderlichen Gemischen noch hinreichend grosse und gut messbare Verschiebungswerte erhalten. Insofern bot die Forderung, möglichst kleine Suspensionsteilchen zu verwenden, doppelten Vorteil. Wegen der beschränkten Auflösungskraft des Mikroskops enthielt die genannte Forderung aber zugleich die andere, das Ultramikroskop zu verwenden.

Ich konnte nun noch wie Seddig das photographische oder wie Perrin das zeichnerische Verfahren einschlagen. Bei weitem am bequemsten und einfachsten erschien mir zunächst das letztere, und in der Tat ergaben die dahin zielenden Vorversuche sehr rasch den gewünschten Erfolg. Ich konnte mit Leichtigkeit bei etwa 5000facher Vergrösserung von der auch später verwandten Suspension ein genügend lichtstarkes Bild auf eine Tafel entwerfen und die Lage der Teilchen bezeichnen. Doch enthält diese Methode zwei schwerwiegende Fehlerquellen, von denen die andere frei ist.

Einmal kann man nach meinen Erfahrungen nie genau die Lage

eines verfolgten, beweglichen Teilchens, eben wegen der Bewegung, fixieren. Es unterläuft bei jeder Verschiebungsmessung ein für gewöhnlich zwar kleiner, meist auch zufälliger, also nicht systematischer Fehler. Doch mag man sich hierzu stellen, wie man will — auf jeden Fall punktiert die photographische Platte objektiver als die zeichnende Hand.

Weiterhin mussten die Teilchen mit dem Auge verfolgt und deswegen minutenlang belichtet werden, ja, bei den hohen Zähigkeiten vielleicht stundenlang. Wer wollte da die Temperatur messen, die an der belichteten Stelle herrschte, und die wegen ihres grossen Einflusses auf die Zähigkeit genau bekannt sein musste?

Wegen der grossen Bequemlichkeit der Methode beschloss ich, zunächst durch Vorversuche festzustellen, ob sich nach längerer Belichtung ein stationärer Temperaturzustand einstellte. Da bei allen ultramikroskopischen Methoden die ganze Lichtfülle an der beobachteten Stelle konzentriert ist, ergab sich trotz Durchgangs der beleuchtenden Strahlen durch ein Wärmefilter bei einer Belichtungsdauer von nur einer Minute schon eine Erwärmung des Präparats um verschiedene Grade; denn ein Thermoelement von erheblicher Trägheit zeigte etwa zwei Minuten nach Unterbrechung der Belichtung noch eine Erwärmung um etwa einen Grad an. Da diese gemessene Erwärmung unter sonst möglichst gleichen Umständen, wahrscheinlich wegen ihrer Abhängigkeit vom Brand der Bogenlampe und der zufälligen Güte der ultramikroskopischen Einstellung, stets verschieden ausfiel, verzweifelte ich an der Herstellung eines stationären Temperaturzustands.

Die beiden genannten Gründe bewogen mich, zu dem schon von Seddig verwandten photographischen Verfahren zu greifen.

B. Schwierigkeiten bei der Methode.

Der Ausführung der Methode stellten sich recht erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, deren Überwindung mir erst nach langen Bemühungen gelang. Angesichts der Arbeit von Seddig sollte einen diese Tatsache zunächst befremden. Doch ist die Begründung derselben gar nicht schwer zu erkennen und beleuchtet zudem die Hauptschwierigkeit recht gut.

Nach einer Angabe Seddigs betrug die mittlere Verschiebung seiner Partikelchen in $^1/_{10}$ Sek. bei einer Gesamtvergrösserung von 34000 linear ca. 5 mm. Unter den gleichen Umständen zeigten meine Teilchen in $^1/_4$ Sec. bei 13600facher Vergrösserung eine Verschiebung von ca. 10 mm. Daraus ergibt sich bei Zugrundelegung der Einsteinschen Δ-Formel die sekundliche mittlere Verschiebung von $0{\cdot}5\,\mu$ bei Seddigs und $1{\cdot}5\,\mu$ bei meinen Teilchen. Aus der Δ-Formel folgt nun aber weiter die Tat-

sache, dass der Radius meiner Teilchen rund zehnmal kleiner ist als der von Seddig verwandten. Nun ist aber die Helligkeit des ultramikroskopischen Beugungsscheibchens sehr stark abhängig vom Radius der „Mikronen". Z. B. ist sie bei sehr kleinem Radius, also bei den Sub- und A-Mikronen, proportional der 6. Potenz des Radius. Nehmen wir für das hier in Betracht kommende Intervall die Helligkeit nur proportional dem Radius selber an, was ganz sicher zu niedrig gegriffen ist, so bleibt immerhin für die von mir untersuchten Partikelchen erforderlich, die Belichtungszeit oder die spezifische Intensität der Belichtung bei dem Verfahren von Seddig auf das Zehnfache zu steigern. Anderseits wollte ich die Vorteile, die für die Untersuchung kleiner Partikelchen sprachen, nicht gern preisgeben.

Selbstverständlich suchte ich zunächst mit Institutsmitteln auszukommen. Ich fand einen von Max Seddig konstruierten ultramikroskopischen Kondensor vor, dessen Ausführung und Wirkungsweise sehr dem von der Firma Zeiss eingeführten Paraboloidkondensor ähnelt. Doch hat er dem letztern gegenüber den ganz erheblichen Nachteil, dass als Spiegel nicht eine parabolische, sondern einfach eine Kegelfläche angebracht ist, die natürlich bei weitem nicht die Konzentrierung der Lichtstrahlen wie jene bewirkt. Alle mit ihm angestellten Versuche erwiesen seine Unbrauchbarkeit für meine Untersuchungen.

Ähnliches gilt für das von Seddig verwandte Prinzip der unsymmetrischen Blende im Objektiv. Aus Mangel an einem Paraboloidspiegel verwandte ich den Planspiegel und einen schwachen Kondensor, um die schiefe Beleuchtung zu bewirken. Abgesehen davon, dass sich dieses Verfahren ebenfalls für meine Untersuchungen als zu lichtschwach erwies, hatte es noch den Nachteil, dass die Beugungsscheibchen vermöge der unsymmetrischen Objektivblende eine ovale Form annahmen, die Messungen gegenüber einer Kreisform mindestens erschwerten.

So blieb mir denn nichts anderes übrig, als zu einem der modernen, lichtstarken Spiegelkondensoren zu greifen. Als mir durch Vermittlung von Herrn Dr. Stuchtey die dem Institut bei seinem geringen Etat mangelnde, für erfolgreiches Arbeiten so notwendige ultramikroskopische Optik von Herrn Dr. Jentzsch (Firma E. Leitz, Wetzlar) für meine Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurde, erreichte ich sehr schnell den gewünschten Erfolg. Ich möchte nicht unterlassen, der Firma E. Leitz für ihr überaus freundliches Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Mit grösster Bereitwilligkeit überliess sie mir ausser dem schon genannten Spiegelkondensor noch die ganze übrige, für meine Versuche notwendige mikroskopische Apparatur.

C. Definitive Methode.

Das Prinzip der definitiven Methode war folgendes. Der Lichtbogen einer 20 Amp.-Bogenlampe wird durch einen Projektionskondensor auf dem Planspiegel des vertikalstehenden Mikroskops abgebildet. Von hier aus gehen die Strahlen in den Spiegelkondensor, der ein sehr kleines Bild des Kraters im Präparat, gerade an der Beobachtungsstelle, entwirft. Die suspendierten Zinnoberteilchen werden durch ein Immersionsobjektiv (Fluoritsystem $^1/_{12}$ *a*, $f = 1{\cdot}8$ mm) und das Okular (IV, $f = 25$ mm) auf einer photographischen Platte hell auf dunkel abgebildet.

Für jede Aufnahme werden zwei Lichtblitze in das System hineingeworfen, die sich in einem bestimmten Zeitintervall folgten. Von der schädlichen Erwärmung von seiten der Beleuchtung war ich so gesichert, da nur die Anfangs- und Endlage der von den beweglichen Teilchen beschriebenen Bahn durch einen kurzen Lichtblitz markiert wurden.

Die entwickelte Platte zeigte also von jedem Teilchen zwei Abbildungen, die nur eine kleine Strecke voneinander entfernt waren. Diese Strecke war klein gegenüber der durchschnittlichen Entfernung zweier Partikelchen, so dass Zweifel betreffs der Identität nur selten aufkamen.

Derart wurde die Verschiebung von Teilchen gleicher Grösse bei derselben Temperatur in den verschiedenen Gemischen gemessen, und es kam zunächst darauf an, nachzuprüfen, ob die Verschiebungen relativ der Einsteinschen Δ-Formel genügten. In diesem Fall musste gelten:

$$\frac{\Delta^2 \cdot \eta}{\tau} = \text{konst.}$$

D. Experimentelle Einzelheiten.

Um das Präparat vor allem während der Einstellung nicht nutzlos zu erwärmen, passierten die beleuchtenden Strahlen eine Wasserkammer. Sodann gelangten sie zur Verschlussvorrichtung.

Zeitregulierung.

Für die Versuche in Wasser und den Gemischen niederer Zähigkeit verwandte ich nach dem Vorgang von Seddig einen Fallverschluss. Längs vertikal gespannter Führungsdrähte kann ein Blendschirm frei fallen. In ihm sind zwei Öffnungeu von bestimmter Grösse und bestimmtem, gegenseitigem Abstand angebracht. Die Masse wurden so gewählt, dass beim freien Fall des Verschlusses von einer bestimmten Höhe herab jede Öffnung einen Lichtblitz von $^1/_{15}$ Sekunde Dauer hin-

durchliess, und zwischen beiden Belichtungen eine Pause von 0·26 Sek. Dauer erfolgte.

Da bei den Gemischen höherer Zähigkeit diese letztgenannte Pause verlängert werden musste, um die Teilchen genügend weit getrennt zu halten, kam bei ihnen einer der gebräuchlichen Momentverschlüsse in Anwendung. Ein kurzer Druck genügte jedesmal, um eine Einzelmomentaufnahme von ca. $^1/_{15}$ Sekunde Dauer zu bewirken; in der Pause brauchte also der Verschluss nicht extra aufgezogen zu werden.

Zur Zeitbestimmung benutzte ich ein Fadenpendel. Es erforderte eine gewisse Übung und Aufmerksamkeit, gerade in dem Augenblick den Verschluss auszulösen, in dem das Pendellot die Mittellage passierte. Doch hatte ich hierbei andrerseits die Sicherheit, die Zeitregulierung ausserordentlich exakt gestaltet zu haben[1]). Die Schwingungsdauer betrug 2·03 Sekunden und war in dem Bereich der kleinen Amplituden, die sich auch für die Ablesung am günstigsten erwiesen, praktisch konstant.

Ultramikrophotographische Einrichtung.

Zum Schutze vor Erschütterungen befand sich das Mikroskop mit dem photographischen Apparat isoliert von der übrigen Apparatur auf einem kleinen stabilen Extratisch. Ein Stoffärmel stellte eine lichtdichte Verbindung zwischen Okular und Balgauszug her, ohne dass die Feineinstellung bei dem Plattenwechsel verdorben wurde.

Als ultramikroskopischer Kondensor kam der konzentrische Spiegelkondensor von F. Jentzsch[2]) zur Verwendung. Speziell die Ausführung in Schiebehülse gestattet, das Zentrieren und Fokussieren verhältnismässig bequem und sehr genau zu bewerkstelligen. Man bedient sich dabei mit Vorteil erst einer schwachen Gesamtvergrösserung. Muss hierfür schon bei objektiver Beobachtung grosse Fürsorge getroffen werden, so gilt das um so mehr für mikrophotographische Momentaufnahmen, bei denen es auf äusserste Lichtausbeute ankommt.

In diesem Streben ging ich noch einen Schritt weiter, als es für gewöhnlich in der Ultramikroskopie erlaubt ist. Der Aperturbereich der beleuchtenden Strahlen geht beim Spiegelkondensor von 0·97 bis 1·33. Damit keine direkten Strahlen — die ein Hellfeld oder wenigstens eine Verschleierung ergeben würden — in das Immersionsobjektiv hineingelangen, muss dessen Apertur durch eine Trichterblende auf 0·90 herabgesetzt werden. Ich ersetzte nun die Trichterblende durch eine

---

[1]) E. Schäfer, Über Ermüd. d. Ohrs, Diss. Marburg 1911, S. 38.

[2]) Verh. d. d. physik. Ges. **12**, 975 (1910).

Irisblende, die mir gestattete, die Apertur nach Belieben zu begrenzen[1]). Da nun die Helligkeit der Beugungsscheibchen proportional dem Quadrat der Apertur des Beobachtungsobjektivs ist, erreichte ich durch Erhöhung der Apertur eine nicht unbedeutende Aufhellung jedes einzelnen Lichtscheibchens, der allerdings eine allgemeine Aufhellung des Gesichtsfelds entgegenstand. Doch ging ich hierbei nur so weit, dass das Gesichtsfeld am Rand zwar merklich aufgehellt war, in der Mitte jedoch die Lichtscheibchen sich noch recht kontrastreich vom Dunkelfeld abhoben. Dass der Vorteil, den ich so in Gestalt der Intensitätserhöhung der Lichtscheibchen erhielt, gegenüber der kontrastvermindernden Aufhellung des Gesichtsfelds nicht etwa illusorisch war, erwies sich aus einer Reihe von hierzu angestellten Versuchsaufnahmen.

Infolge der sehr vollendeten Lichtkonzentration im konzentrischen Spiegelkondensor war die gute Zentrierung gegenüber der Stellung des Kraters sehr empfindlich. Veränderte sich diese infolge schlechten oder ungleichen Brands der Kohlen der Bogenlampe, so musste die Zentrierung verbessert werden, was mit leichter Mühe mit Hilfe des Planspiegels oder aber gewisser Schrauben an der Bogenlampe gelang.

Natürlich musste auch das eigentlich photographische Verfahren in geeigneter Weise möglichst empfindlich gestaltet werden. Für meine Zwecke ergab die Ultrarapidplatte der Firma Hauff und ein Hydrochinon-Blutlaugensalzentwickler, der bei Diapositiven vielfach Verwendung findet, die besten Resultate.

Temperaturregulierung.

Zur Temperaturregulierung verwandte ich einen elektrischen Heiztisch nach Dr. Jentzsch[2]), Form C, der sehr bequem auf dem Mikroskoptisch befestigt werden konnte. Er legt sich um den Kondensor mit einem kleinen Spielraum herum, und man muss darauf acht geben, dass dieser nicht zu klein wird, weil sonst die Immersion zwischen Kondensor und Objektträger leicht fortkriecht. Nach der Einstellung wurde zur Anheizung des Präparats geschritten, das einfach auf den Heiztisch aufgelegt wurde. Die Regulierung geschah mit Hilfe eines Stöpselrheostaten, und es gelang — bei möglichster Vermeidung von Temperaturschwankungen im Zimmer — leicht und sehr genau, lange Zeit hindurch im Präparat die gewünschte Temperatur von 25° zu erhalten.

---

[1]) Die Anordnung einer Irisblende an sich bietet nichts Neues dar, nur in der speziellen Erweiterung der Anwendung, die von mir getroffen wurde.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **27**, 259 (1910).

Die Temperatur selbst wurde mit Hilfe eines Thermoelements[1]) gemessen, das direkt in das Präparat verlegt wurde. Seine Dicke betrug ca. $^1/_{10}$ mm; es befand sich etwa 3 mm von der beobachteten Stelle entfernt und gab nach meinen Erfahrungen keinerlei Anlass zu Störungen im Präparat. Die zweite Lötstelle befand sich in einem Petroleumbad in einem Dewarschen Gefäss und war so gegen Temperaturschwankungen nach Möglichkeit geschützt. Die Temperatur dieses Bads wurde auf etwa 20° gebracht und an dem schon erwähnten Laboratoriumthermometer gemessen. Die Ablesungen wurden mit einem Spiegelgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval objektiv unter Benutzung einer Geradfadenlampe vorgenommen. Die Eichung wurde im Verlauf der Untersuchungen verschiedentlich nachgeprüft und stets unverändert vorgefunden. Da einem Temperaturunterschied von 1° an den beiden Lötstellen im Mittel 19 cm der Skala entsprachen, erhellt, dass ich in der Temperaturbestimmung eine Genauigkeit von mindestens $^1/_{20}$° einhalten konnte.

Das Thermoelement besass eine verhältnismässig hohe Trägheit. Deswegen schritt ich durchweg nur dann zur Aufnahme, wenn das Thermoelement einige Minuten hindurch dieselbe Temperatur angezeigt, und ich inzwischen in keiner Weise die Temperatur des Präparats beeinflusst hatte.

Präparate.

Bei der Herstellung der Präparate wurde mit grosser Sorgfalt und Reinlichkeit verfahren. Objektträger und Deckglas wurden zunächst mit destilliertem Wasser und einem saubern, dünnen Leinenstoff geputzt. Das von der Firma C. Zeiss[2]) empfohlene Verfahren des abziehbaren Kollodiumhäutchens wandte ich nicht an, weil der erzielte Vorteil nicht der aufgewandten Mühe entsprach. Dies gilt jedoch nicht allgemein, sondern nur für meine Untersuchungen, bei denen ich ja auf ein ganz strenges Dunkelfeld verzichtete. Da die Gläser durch das Putzen in einen elektrischen Zustand versetzt werden, muss als letzter Schritt eine Entladung über der nichtleuchtenden Bunsenflamme vorgenommen werden. Anfangs hatte ich diese Vorsichtsmassregel unterlassen; doch ergab sich bei den Messungen an der 30%igen Mischung, die zweimal ausgeführt wurden, dass die Unterlassung keine Fehler verursacht hatte. Vielleicht lag dies auch daran, dass das elektrische Feld zwischen Objektträger und Deckglas, also senkrecht zur Beobachtungsrichtung, wirk-

[1]) Zur Verwendung gelangte ein *Fe-Cu*-Element.

[2]) H. Siedentopf, Verh. d. d. physik. Ges. **12**, 10 (1910).

sam war und daher an der Horizontalkomponente, die ich ja mass, nichts ändern konnte.

Zur bequemern Handhabung wurde an der Stelle, wo die Drähte des Thermoelements unter dem Deckglas hervortraten, durch einen Tropfen eines Asphaltkitts jedesmal Deckglas, Thermoelement und Objektträger fest verbunden. Des weitern waren die Drähte des Thermoelements zwischen zwei Stäbchen fest eingekittet, die für die Zeit einer Untersuchung durch eine Klammer auf den Objekttisch aufgedrückt wurden. So wurde eine Störung der Brownschen Bewegung durch mechanische Erschütterung verhindert.

Zur Vermeidung von Verdunstung — die die Konzentration der Mischung hätte ändern können — wurde rings um das Deckglas ein Abschluss mit Kanadabalsam bewirkt.

Wollte ich das wahre Mittel der Verschiebungen erhalten, so musste ich selbstverständlich auch die Teilchen berücksichtigen, die keine Komponente der Verschiebung in der Horizontalen hatten. Weil sich nun die Adsorption der Teilchen nie ganz vermeiden liess, hätten leicht Fehler entstehen können, wenn ich auf die Teilchen, welche sich direkt am Boden befanden, eingestellt hätte. Ich achtete also streng darauf, dass ich stets auf Teilchen einer mittlern Höhenlage einstellte.

Ferner wechselte ich von Aufnahme zu Aufnahme das Gesichtsfeld und glich dadurch die Verschiedenheit der Teilchengrösse aus.

Die untersuchten Suspensionen.

Meine Ausgangssuspension stellte ich nach dem Vorgange von Perrin durch fraktioniertes Zentrifugieren her, wozu mir die Zentrifuge des physiologischen Instituts freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Das Prinzip hat sehr viel Ähnlichkeit mit dem der fraktionierten Destillation. Nachdem man die Zentrifugengefässe bis zu einer bestimmten Höhe mit einer Zinnoberaufschlämmung in destilliertem Wasser gefüllt hat, setzt man die Zentrifuge mit bestimmter Winkelgeschwindigkeit eine bestimmte Zeitlang in Tätigkeit. Die Zentrifugalkraft schleudert die Teilchen zu Boden, die grössern schneller als die kleinern. Ist ϱ_1 der Radius der Teilchen, die sich anfangs in der obersten Schicht befanden, und die gerade bis zum Boden gelangen, so sind im Bodensatz alle Teilchen enthalten, die einen grössern Radius als ϱ_1 besitzen; jedoch auch Teilchen, deren Radius kleiner als ϱ_1 ist, und die sich anfangs in einer mittlern Schicht befanden. Hat man die Zentrifuge frei auslaufen lassen, so hebert man zunächst die überstehende Flüssigkeit ab. Dann

füllt man frisch mit destilliertem Wasser bis zu der vorigen Höhe auf und schüttelt kräftig durcheinander. Man wiederholt nun das vorige Verfahren so oft, bis die überstehende Flüssigkeit — die die Teilchen mit einem Radius kleiner als ϱ_1 enthält — schliesslich fast wasserklar ist. Ich habe dazu die Zentrifugierung im ganzen neunmal durchgeführt. Man ist nun sicher, dass in dem Bodensatz sich fast nur solche Teilchen befinden, deren Radius mindestens gleich ϱ_1 ist. Setzen wir nun die Zentrifugierungsdauer herab, so gelangen gerade noch solche Teilchen aus der obersten Schicht auf den Boden, deren Radius mindestens gleich ϱ_2 ist. In der überstehenden Flüssigkeit hat man also nur Teilchen, deren Radius zwischen die beliebig engen Grenzen ϱ_1 und ϱ_2 eingeschlossen ist.

Seddig hat seinerzeit geglaubt, Gleichförmigkeit der Suspensionen dadurch erhalten zu haben, dass er sie acht Tage hindurch der Sedimentation überliess und die oberste Schicht abpipettierte. Hält man diese Ansicht der Tatsache gegenüber, dass die von mir erhaltene Suspension Teilchen von zehnmal kleinerem Radius besass, so kommt man dazu, die Berechtigung der genannten Ansicht zu bezweifeln. Denn augenscheinlich konnte Seddig durch sein Verfahren höchstens die feinern Teilchen von den gröbern trennen.

Dennoch bleiben Seddigs Resultate gültig. Denn die starke Abhängigkeit der Helligkeit vom Teilchenradius bewirkte, dass die photographische Platte gerade noch die gröbern Teilchen verzeichnete, und so ihrerseits die beim fraktionierten Zentrifugieren mechanisch getroffene Ausschaltung der kleinern Teilchen bewirkte.

Die Mischungen wurden wie die zur Bestimmung der innern Reibung benutzten mittels Büretten erhalten. Um nicht zu wenig Teilchen im Gesichtsfeld zu haben, wurde die wässerige Ausgangssuspension für die Mischungen höherer Konzentration vorher eingedampft.

Vergrösserung und Ausmessung.

Zu sämtlichen Aufnahmen war die mechanische Tubuslänge und die Entfernung der photographischen Platte von der Augenlinse des Okulars, mit andern Worten die Vergrösserung, dieselbe. Zur Ausmessung projizierte ich die Platten in genau zwanzigfacher Vergrösserung auf einen weissen Schirm, auf dem die Entfernung der Mittelpunkte der Scheibchenpaare verzeichnet wurde.

Die Gesamtvergrösserung ergab sich durch Photographie eines Objektmikrometers an Stelle des Präparats zu 13600 linear; auch war die Vergrösserung in dem zur Messung verwandten Bereich hin-

reichend konstant. Teilte ich nämlich diesen in eine mittlere Kreiszone und einen äussern Kreisring, so dass die Flächen — und damit auch die in ihnen durchschnittlich vorhandenen Teilchenzahl — gleich gross waren, so ergab sich für den Kreis 13500 und für den Ring 13700; Zahlen, die so nahe an dem Wert 13600 liegen, dass man noch von gleicher Vergrösserung reden und den gesamten Bereich für Messungen zugrunde legen kann.

Die Vergrösserung auf der photographischen Platte berechnet sich hieraus zu 680 linear. Man könnte hier die Anwendung des Immersionssystems als Luxus bezeichnen. Doch habe ich demgegenüber die Wichtigkeit der Forderung, mit hoher Apertur zu arbeiten, schon genügend hervorgehoben.

E. Resultate.

Die Resultate, die ich nach der genannten Methode erhielt, sind in Tabelle 4 enthalten. Die mittlere Verschiebung Δ_r wurde aus den Einzelverschiebungen derart erhalten: sie wurden quadriert, addiert und durch die Zahl der Verschiebungen dividiert. Die Wurzel aus dieser Grösse ist:

$$\Delta_r = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{1}^{n} r_k^2}.$$

Dies ist dadurch motiviert, dass Δ_r^2, nicht Δ_r in der Einsteinschen Formel auftritt.

Tabelle 4.

Mischung	Zahl der Präparate	Zahl der Aufnahmen	Zahl der gemessenen Verschiebungen	Temperatur in C.-Grad	Beleuchtungspause in Sek.	Mittlere Verschiebung Δ_r
H_2O	3	7	104	25·1		10·30
15 %	2	9	138	25·0	0·26	8·19
30 %	2	9	123	25·0		5·38
30 %	3	11	149	25·1		15·31
35 %	1	3	118	25·0		14·45
40 %	1	4	79	25·1	2·03	12·64
50 %	1	4	101	25·0		12·04
55 %	2	12	166	25·0		11·28
75 %	1	4	58	25·0	8·12	13·97

Die beiden Messungen an der 30%igen Mischung lassen die Gültigkeit des Zeitgesetzes erkennen. Unter Annahme der Δ-Formel muss nämlich die Beziehung gelten:

$$\Delta_2 = \Delta_1 \cdot \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}}.$$

Gehen wir von dem Wert 5·38 aus, so erhalten wir aus der Formel den Wert 15·04, der von dem gefundenen Wert 15·31 eine Abweichung von nur 1·8% aufweist, die völlig innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Die in der Tabelle angegebenen Werte der mittlern Verschiebungen Δ_r sind nicht die wahren Verschiebungen im Präparat, sondern die nach der Vergrösserung auf dem Schirm gemessenen und in mm angegebenen Verschiebungen.

V. Diskussion der vorstehenden Resultate.

Vor der endgültigen Diskussion der Resultate sind einige theoretische Überlegungen angebracht, an deren Hand die experimentellen Daten geprüft und ihr Genauigkeitsgrad erkannt werden kann.

A. Das Verteilungsgesetz der Verschiebungen in der Ebene.

In der Einsteinschen Formel für die Brownsche Bewegung kommt die Grösse:

$$\Delta_x = \sqrt{\overline{x^2}} \qquad (1)$$

vor. Einstein betrachtet also zunächst die Komponenten der Verschiebungen nach der beliebig gewählten x-Achse oder genauer die Komponenten der Entfernungen von Anfangs- und Endlage zu Beginn und Ende einer Zwischenzeit τ (vgl. S. 8 und 9). Er nimmt dann von jeder das Quadrat (x^2) und von diesen das Mittel ($\overline{x^2}$) und zieht daraus die Wurzel. Diese Grösse ist nicht identisch mit $\bar{x}$, dem arithmetischen Mittel; vielmehr muss dieses letztere gerade Null ergeben. Sie ist aber auch verschieden von dem arithmetischen Mittel $|\bar{x}|$ der Absolutverschiebungen; der Zusammenhang zwischen $\sqrt{\overline{x^2}}$ und $|\bar{x}|$ wird sich später aus der Art der Verteilung ergeben[1]).

Augenscheinlich muss für die Grössen x das Fehlergesetz:

$$F(x)\,dx = \frac{p}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2x^2} dx \qquad (2)$$

gelten; also die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebungskomponente zwischen x und $x + dx$ ist $F(x).dx$.

Es ist hier angenommen die Verschiebung während einer gewissen beliebig gewählten Zeit τ. Soll aber obiges Fehlergesetz gelten, so muss

[1]) An dieser Stelle sei hingewiesen auf die Theorie von G. Th. Fechner: „Bestimmung des wahrscheinlichen Fehlers eines Beobachtungsmittels durch die Summe der einfachen Abweichungen". Pogg. Ann. Jblbd. 72 (1884); Abh. d. Ges. d. Wiss. Leipzig 11 (1874.

die Anzahl der Elementarfehler, die den gemessenen Fehler bewirken können, sehr gross sein. In unserem Fall ist der Stoss eines Moleküls auf ein suspendiertes Teilchen eine solche Elementarfehlerursache; soll also unser Gesetz (2) gelten, so muss die Zwischenzeit zwischen zwei Molekülstössen verschwindend klein sein gegenüber der Zeit τ. Man könnte daraus eine untere Grenze für τ finden.

Es ist hier am Platz, auf einen schweren Fehler in Svedbergs Schlussweise aufmerksam zu machen, der auch Perrin in seiner Kritik entgangen zu sein scheint, und der Svedbergs Resultate noch unwahrscheinlicher macht. Svedberg schliesst derart: Da bei gleicher Temperatur die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens stets denselben Wert hat, muss $\frac{\Delta_x}{\tau}$ konstant sein.

Am einfachsten erkennt man den hierin enthaltenen Trugschluss, der in einer falschen Deutung von Δ_x begründet ist, folgendermassen. Das Δ_x der Einsteinschen Formel steht in keinem linearen Zusammenhang mit dem in Wahrheit zurückgelegten Weg. Sei P die in Wahrheit während τ zurückgelegte Weglänge, dann muss sie allerdings nach obigem Satz der kinetischen Theorie in der Zeit 2τ auch $2P$ betragen. Da keine Achse vor der andern einen Vorzug hat, folgt für die Projektionen:

$$\Xi = \frac{P}{\sqrt{3}} \quad \text{und:} \quad 2\Xi = \frac{2P}{\sqrt{3}}.$$

Nun ist aber bei diesen Projektionen jeder einzelne Elementarzuwachs der Projektion stets positiv gemessen. Das ist bei Δ_x durchaus nicht der Fall; hier gehen uns die Einzelzuwächse nichts an. Infolgedessen muss auch die Beziehung:

$$\frac{\Delta_x}{\tau} = \text{konst.}$$

nicht unbedingt gelten. Bei konstantem ϑ und ϱ kann aus der Einsteinschen Δ-Formel nichts mehr als:

$$\frac{\Delta_x^2 \cdot \eta}{\tau} = \text{konst.}$$

gefolgert werden. Die ersten drei Zeilen meiner Tabelle 4 erhärten meine Ausführungen. Die Werte $\frac{\Delta_x}{\tau}$, die konstant sein müssten (übrigens nach Svedbergs Forderung in allen sechs Zeilen meiner Tabelle), sind da durchaus verschieden, und zwar proportional 10·30 — 8·19 — 5·38. Diese Verschiedenheit beruht ja eben auf der Verschiedenheit der innern

Reibung. Selbst wenn ausser ϑ und ϱ auch η konstant ist, kann man Svedbergs Schluss noch lange nicht ziehen, sondern nur den andern:

$$\frac{\Delta_x^2}{\tau} = \text{konst.}$$

Keine Achse hat vor einer andern den Vorzug. Ziehe ich also senkrecht zur x-Achse eine y-Achse, die zusammen die x-y-Ebene definieren, so gilt analog:

$$F(y)\,dy = \frac{p}{\sqrt{\pi}}\,e^{-p^2y^2}\,dy$$

mit demselben p wie vorher. Also ist die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung, deren x-Komponente zwischen x und $x+dx$, und deren y-Komponente überdies noch zwischen y und $y+dy$ liegt:

$$F_{xy}\,dx\,dy = F(x).dx.F(y)\,dy = \frac{p^2}{\pi}\,e^{-p^2(x^2+y^2)}\,dx\,dy.$$

Die Wahrscheinlichkeit einer „Verschiebung in der Ebene“ zwischen r und $r+dr$ ist also die Summe:

$$\Sigma\, F_{xy}\,dx\,dy,$$

wo die Summe der $dx\,dy$ einen Elementarkreisring vom Radius r und der Breite dr bilden:

$$F(r)\,dr = \frac{p^2}{\pi}\int_0^{2\pi}(e^{-p^2r^2}\,r\,dr)\,d\varphi,$$

$$F(r)\,dr = 2\,p^2 r\,e^{-p^2r^2}\,dr. \qquad (3')$$

Führe ich statt pr etwa $\mathfrak{r}$ ein, so gilt:

$$F(\mathfrak{r})\,d\mathfrak{r} = 2\,\mathfrak{r}\,e^{-\mathfrak{r}^2}\,d\mathfrak{r}. \qquad (3)$$

Man kann Formel (3′) auch auf manche andere Weise ableiten. Unter andern ist mir auch eine sehr einfache direkte Ableitung aus dem Fehlergesetz gelungen. Man braucht dazu nur den Raum in lauter konzentrische Elementarhohlzylinder von gleichem Inhalt zu zerteilen. Diese letztere Forderung lautet analytisch so, dass zwischen r und $r+dr$ im ganzen $C.r$ Elementarzylinder liegen, wo C vorläufig noch unbestimmt, aber von r unabhängig ist. Also ist die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung zwischen r und $r+dr$ nach dem Fehlergesetz:

$$F(r)\,dr = (C\cdot r)\cdot\frac{p}{\sqrt{\pi}}\,e^{-p^2r^2}\,dr.$$

C bestimmt sich aus der Tatsache, dass die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung zwischen 0 und ∞ zur Gewissheit wird:

$$\int_0^\infty C \cdot r \cdot \frac{p}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2 r^2} dr = 1,$$

$$\frac{C}{p\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathfrak{r}\, e^{-\mathfrak{r}^2} d\mathfrak{r} = 1,$$

$$C = 2p\sqrt{\pi},$$

$$F(r)\, dr = 2p^2 r\, e^{-p^2 r^2} dr.$$

Ich suche nunmehr das mittlere Verschiebungsquadrat in der Ebene $\overline{r^2}$. Ich erhalte es, wenn ich alle r_k^2, jedes vorher mit seinem Gewicht oder seiner relativen Häufigkeit multipliziert, summiere:

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty 2p^2 r^3 e^{-p^2 r^2} dr.$$

$$\overline{\left(\frac{\mathfrak{r}}{p}\right)^2} = \overline{r^2} = \frac{2}{p^2} \int_0^\infty \mathfrak{r}^3 e^{-\mathfrak{r}^2} d\mathfrak{r},$$

$$= \frac{2}{p^2} \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{1}{2}.$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{\mathfrak{r}} &= \sqrt{\overline{\mathfrak{r}^2}} = 1 \\ \Delta_r &= \sqrt{\overline{r^2}} = \frac{1}{p} \end{aligned}\right\}. \qquad (4)$$

Drücke ich demnach die Verschiebungen in der Ebene in Bruchteilen ihres Mittelwerts aus, so gilt für sie das Verteilungsgesetz (3).

Der Wert grösster Häufigkeit $\mathfrak{R}$ ist der, für den $F(\mathfrak{r})$ ein Maximum oder $\frac{dF(\mathfrak{r})}{d\mathfrak{r}} = 0$ wird. Aus einfachen Rechnungen ergibt sich so der Wert:

$$\mathfrak{R} = {}^1\!/_2 \sqrt{2} = 0{\cdot}7071. \qquad (5)$$

Um einen Vergleich mit dem Experiment anstellen zu können, habe ich die Häufigkeit der Werte zwischen 0 und $^1\!/_5$ bestimmt und nenne sie $H_{1|_{10}}$. So berechnete ich $H_{3|_{10}}$, . . . $H_{19|_{10}}$; den Rest nenne ich $H_{>2}$. Am Beispiel von $H_{1|_{10}}$ will ich das Rechnungsverfahren demonstrieren:

$$H_{1|_{10}} = \int_0^{1|_5} 2\mathfrak{r}\, e^{-\mathfrak{r}^2} d\mathfrak{r},$$

$$= -\int_0^{-(1|_5)^2} e^u\, du$$

$$H_{1/10} = \frac{e^{u}}{e^{-(1/5)^2}}.$$

Nach voriger Formel folgt z. B. für die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung $r > 3$:

$$H_{>3} = e^{-9} - e^{-\infty} = e^{-9}$$
$$= 0{\cdot}00012.$$

Man sieht, wie äusserst selten ein Wert, der so nahe beim Mittelwert noch liegt, vorkommt.

Sodann habe ich an 408 Verschiebungen (vgl. Tabelle 4, Zeile 1, 2 und 8) die Werte $H_{1/10}$ usw. experimentell bestimmt. Tabelle 5 gibt die Resultate wieder. Sie lässt eine Übereinstimmung sehr gut erkennen.

Tabelle 5.

Häufigk. d. Werts	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9	1·1	1·3	1·5	1·7	1·9	> 2
Berechnet	3·9	10·9	15·4	17·0	16·0	13·1	9·6	6·4	3·8	2·1	1·8
Gefunden	6	13	16	14	12	12	12	6	4	3	2

Perrin; der auch den vorigen analoge Untersuchungen angestellt hatte, hat weiterhin auf elementarmathematischem, aber durchaus strengem Wege die Beziehung gefunden:

$$\Delta_x = {}^1/_2\sqrt{2}\,.\,\Delta_r. \qquad (6)$$

Aus Vergleich mit (5) folgt, dass unser Δ_x der wahrscheinlichste r-Wert ist.

Ich habe Formel (6) auf folgende Weise abgeleitet. Nach (4) ist:

$$\Delta_r = \frac{1}{p}\,.$$

Nun ist aber:

$$\Delta_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \cdot \frac{p}{\sqrt{\pi}}\, e^{-p^2x^2}\, dx,$$

$$= \frac{p}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u^2}{p^2}\, e^{-u^2}\, \frac{du}{p},$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}\,.\,p^2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,.$$

$$\Delta_x = {}^1/_2\sqrt{2}\,.\,\Delta_r.$$

B. Feststellung der mittlern Abweichung $\vartheta^{(n)}$ vom wahren Verschiebungswert Δ_r bei Berücksichtigung von n Verschiebungen.

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, dass sich die r-Werte nach einem bestimmten Verteilungsgesetz um den Mittelwert Δ_r herum verteilen. In der Gaussschen Fehlerrechnung haben wir den analogen Fall, dass sich die Gesamtheit der beobachtbaren Werte einer Grösse nach dem Gaussschen Fehlergesetz um den wahren Wert der Grösse herum verteilen. Da das Gausssche Fehlergesetz aber eine andere Form hat als unser Verteilungsgesetz, sind wir nicht von vornherein berechtigt, die Resultate der Gaussschen Fehlertheorie auf unsern Fall zu übertragen.

In der gewöhnlichen Fehlerrechnung gilt folgendes Resultat: Mache ich zwei Beobachtungsreihen derselben Grösse, von denen die erste n, die zweite $2n$ Einzelmessungen der Grösse enthält, so ist der mittlere Fehler der zweiten Beobachtungsreihe $\sqrt{2}$ mal kleiner als der der ersten Reihe. Wir wollen nun sehen, ob ähnliches auch für das von uns gefundene Verteilungsgesetz gültig ist.

Ich denke mir eine Beobachtungsreihe von n Einzelmessungen, also etwa eine Anzahl photographischer Aufnahmen, aus denen die Verschiebungen von n verschiedenen Teilchen entnommen werden können. Das Resultat dieser Beobachtungreihe ist dann:

$$(\Delta_r^{(n)})^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n{}^{\varkappa} \mathfrak{r}_\varkappa^2,$$

denn laut S. 29 geht in die Δ-Formel die Grösse:

$$\Delta_x^2 = \frac{1}{n} \sum_1^n{}^{\varkappa} x_\varkappa^2$$

ein. Solche Beobachtungsreihen von n Einzelmessungen denke ich mir N-mal ausgeführt; wo N eine gerade, sehr grosse Zahl sein soll (etwa 10000). So erhalte ich ein System von N verschiedenen Werten:

$$(\Delta_r^{(n,\varkappa)})^2 \qquad \varkappa = 1, 2, \ldots N,$$

und es gilt:

$$\frac{1}{N} \sum_1^N{}^{\varkappa} (\Delta_r^{(n,\varkappa)})^2 = \mathfrak{R}^2. \qquad (7)$$

Im ganzen habe ich nun $n \,.\, N$ Einzelmessungen gemacht, und die Gesamtheit dieser $n \,.\, N$ Einzelmessungen führt zu dem in (7) definierten „Mittelwert $\mathfrak{R}^2$“. Dieser ist, streng genommen, von dem wahren Mittel:

$$\Delta_r^2 = \lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_1^n{}_x \, r_x^2$$

verschieden; doch ist seine Abweichung vom wahren Mittel sehr klein, weil die Zahl der berücksichtigten Einzelmessungen $n.N$ sehr gross ist. Deshalb kann man die Abweichungen der einzelnen Beobachtungsreihen von diesem Mittelwert mit ziemlicher Annäherung gleich den Abweichungen vom wahren Wert setzen. Ganz ähnlich kann man in der Gaussschen Fehlertheorie die Abweichung einer Messung vom arithmetischen Mittel gleich der Abweichung der Messung vom wahren Wert setzen, wenn zur Bildung des arithmetischen Mittels eine sehr grosse Zahl von Einzelmessungen verwandt wurde.

Nun gilt:

$$(\Delta_r^{(n,x)})^2 = \Re^2 + \alpha^{(n,x)},$$

wo $\alpha^{(n,x)}$ die Abweichung der x-ten Beobachtungsreihe vom „Mittel“ ist.

Aus (7) folgt:

$$\sum_1^N{}_x \, \alpha^{(n,x)} = 0. \tag{8}$$

Wie man in der Gaussschen Fehlerrechnung den mittlern Fehler der Einzelmessung durch $\frac{1}{N} \sum_1^N{}_x \Delta_x^2$ definiert, wollen wir hier den mittlern Fehler der einzelnen Beobachtungsreihe durch:

$$(\vartheta^{(n)})^2 = \frac{1}{N} \sum_1^N{}_x \, (\alpha^{(n,x)})^2 \tag{9}$$

definieren.

Jetzt fasse ich von den vorigen Beobachtungsreihen je zwei zusammen. Ich erhalte so das Wertsystem:

$$(\Delta_r^{(2n,x)})^2 = \frac{1}{2}\left[(\Delta_r^{(n,x)})^2 + \left(\Delta_r^{\left(n,x+\frac{N}{2}\right)}\right)^2\right], \tag{10}$$

welches nur $\frac{N}{2}$ Beobachtungsreihen von je $2n$ Einzelmessungen enthält. Ich gelange hierbei natürlich auf dasselbe Mittel $\Re^2$ der Gleichung (7), und es folgen wie oben:

$$\sum_1^{\frac{N}{2}}{}_x \, \alpha^{(2n,x)} = 0, \tag{8'}$$

$$(\vartheta^{(2n)})^2 = \frac{2}{N} \sum_1^{\frac{N}{2}}{}_x \, (\alpha^{(2n,x)})^2. \tag{9'}$$

Man muss hierbei auf folgendes achten.

Die N Elemente des Systems:

$$\{\alpha^{(n,1)}, \ldots \alpha^{(n,N)}\}$$

kann man im ganzen $\frac{N}{2}(N-1)$ zur 2. Klasse kombinieren. Diese neuen $\frac{N}{2}(N-1)$ Elemente kann man nunmehr zu $(N-1)$ Systemen von je $\frac{N}{2}$ Elementen ordnen, so dass die Indices $\varkappa$ der Glieder (nicht Elemente!) $\alpha^{(n,\varkappa)}$ in jedem einzelnen System alle voneinander verschieden sind. Ich verweise hier im voraus auf die linke Seite der Gleichung (12), aus der dies klar ersichtlich ist. Ich erhalte mit andern Worten aus dem oben angeführten System durch die symbolische Definition (10) gerade $(N-1)$ untereinander verschiedene Systeme:

$$\left\{\alpha^{(2n,1)}, \ldots \alpha^{\left(2n,\frac{N}{2}\right)}\right\},$$

die alle einander gleichwertig sind.

Aus (10) folgt sofort:

$$\alpha^{(2n,\varkappa)} = \frac{1}{2}\left\{\alpha^{(n,\varkappa)} + \alpha^{\left(n,\varkappa+\frac{N}{2}\right)}\right\},$$

$$\sum_1^{\frac{N}{2}} {}_\varkappa (\alpha^{(2n,\varkappa)})^2 = \frac{1}{4}\sum_1^{\frac{N}{2}} {}_\varkappa \left(\alpha^{(n,\varkappa)} + \alpha^{\left(n,\varkappa+\frac{N}{2}\right)}\right)^2,$$

$$= \frac{1}{4}\left[\sum_1^N {}_\varkappa (\alpha^{(n,\varkappa)})^2 + 2\sum_1^{\frac{N}{2}} {}_\varkappa \alpha^{(n,\varkappa)} \cdot \alpha^{\left(n,\varkappa+\frac{N}{2}\right)}\right],$$

oder nach (9) und (9′):

$$\vartheta^{(2n)} = \sqrt{\frac{(\vartheta^{(n)})^2}{2} + \frac{1}{2N}\sum_1^{\frac{N}{2}} {}_\varkappa 2\,\alpha^{(n,\varkappa)} \cdot \alpha^{\left(n,\varkappa+\frac{N}{2}\right)}}. \qquad (11)$$

Für das Restglied mit der Summe der Produkte von $\alpha^{(n,\varkappa)}$ zu je zweien will ich einen andern Ausdruck finden. Ich verwende dazu (9):

$$(\alpha^{(n,1)})^2 + (\alpha^{(n,2)})^2 + \cdots (\alpha^{(n,N)})^2 = N \cdot (\vartheta^{(n)})^2.$$

Aus (8) folgt:

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha^{(n,1)})^2 + (\alpha^{(n,2)})^2 + \cdots + (\alpha^{(n,N)})^2 + \\ &2\,\alpha^{(n,1)}\{\alpha^{(n,2)} + \alpha^{(n,3)} + \cdots + \alpha^{(n,N)}\} + \\ &\qquad\qquad \cdots\cdots\cdots \\ &\qquad\qquad + 2\,\alpha^{(n,N-1)}\,\alpha^{(n,N)} \end{aligned}\right\} = 0.$$

Durch Subtraktion folgt:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,\alpha^{(n,1)}\,\alpha^{(n,2)} + 2\,\alpha^{(n,1)}\alpha^{(n,3)} + \cdots + 2\,\alpha^{(n,1)}\,\alpha^{(n,N)} + \\ \quad + 2\,\alpha^{(n,2)}\,\alpha^{(n,3)} + \cdots + 2\,\alpha^{(n,2)}\,\alpha^{(n,N)} + \\ \qquad \cdots \\ \qquad\qquad + 2\,\alpha^{(n,N-1)}\,\alpha^{(n,N)} \end{array}\right\} = -N(\vartheta^{(n)})^2. \quad (12)$$

Wie schon erwähnt, können wir gerade $(N-1)$ Summen der Form:

$$\sum_1^{\frac{N}{2}} {}^{\varkappa}\, \alpha^{(n,\varkappa)}\,\alpha^{\left(n,\varkappa+\frac{N}{2}\right)}$$

aus dem Ausdruck links gewinnen. Jedem der verschiedenen $(N-1)$ Systeme entspricht also eine dieser Summen. Wegen der Gleichwertigkeit bin ich nun aber berechtigt, in (11) das arithmetische Mittel der verschiedenen Summen einzuführen. So folgt:

$$\sum_1^{\frac{N}{2}} {}^{\varkappa}\, 2\,\alpha^{(n,\varkappa)}\,\alpha^{\left(n,\varkappa+\frac{N}{2}\right)} = -\frac{N}{N-1}(\vartheta^{(n)})^2;$$

in (11) eingesetzt:

$$\vartheta^{(2n)} = \vartheta^{(n)}\sqrt{\frac{1}{2}-\frac{1}{2(N-1)}},$$

oder wegen der Grösse von N:

$$\vartheta^{(2n)} = \vartheta^{(n)}\,\frac{1}{\sqrt{2}}. \qquad (13)$$

Wir haben damit also das wichtige Resultat gewonnen, dass der mittlere Fehler einer Beobachtungsreihe von $2n$ Einzelmessungen $\sqrt{2}$ mal kleiner ist als der einer Reihe von n Einzelmessungen, ganz wie dies in der Gaussschen Theorie gilt.

Nach (9) gilt:

$$(\Delta_{\mathfrak{r}}^{(n)})^2 = 1 + \vartheta^{(n)};$$

daraus folgt mit Annäherung:

$$\Delta_{\mathfrak{r}}^{(n)} = 1 + \frac{\vartheta^{(n)}}{2}. \qquad (14)$$

Jetzt handelt es sich darum: welches ist der bei einer Einzelmessung zu erwartende mittlere Fehler? Falsch ist es, zu sagen: Der Wert $\mathfrak{r} = {}^1\!/_2\sqrt{2}$ ist der wahrscheinlichste; also folgt:

$$\frac{\vartheta^{(1)}}{2} = 1 - {}^1\!/_2\sqrt{2}.$$

Vielmehr müssen wir bei unserer Definition (9) bleiben:

$$(\vartheta^{(1)})^2 = \frac{1}{N} \sum_1^N{}_x (\alpha^{(1,x)})^2.$$

Ich habe also alle Fehler, die bei einer Einzelmessung möglich sind, zu quadrieren, mit ihrer Häufigkeit zu multiplizieren und dann zu integrieren. Wir erkennen hier den grossen Einfluss des Verteilungsgesetzes.

Der Verschiebung r entspricht der Fehler (r — 1). Seine Häufigkeit ist also $F(\mathrm{r})\,d\mathrm{r}$. Ich habe demnach:

$$\begin{aligned}(\vartheta^{(1)})^2 &= \int_0^\infty (\mathrm{r}-1)^2 . 2\mathrm{r}\, e^{-\mathrm{r}^2} d\mathrm{r},\\ &= 2\left[\int_0^\infty \mathrm{r}^3 e^{-\mathrm{r}^2} d\mathrm{r} - 4\int_0^\infty \mathrm{r}^2 e^{-\mathrm{r}^2} d\mathrm{r} + 2\int_0^\infty \mathrm{r} e^{-\mathrm{r}^2} d\mathrm{r}\right],\\ (\vartheta^{(1)})^2 &= 2 - \sqrt{\pi},\\ \vartheta^{(1)} &= 0{\cdot}477. \end{aligned} \tag{15}$$

Streng folgt z. B. $\vartheta^{(140)} = 0{\cdot}040$; mit Annäherung folgt nach (14):

$$\Delta_\mathrm{r} = \Delta_\mathrm{r}^{(140)} \pm 0{\cdot}020,$$

d. h. bei Berücksichtigung von 140 Verschiebungen habe ich einen mittlern Fehler von 2·0% zu erwarten.

Will man die Einsteinsche Formel absolut prüfen, so folgt:

$$\begin{aligned}\Delta_x^2 &= {}^1\!/_2\, \Delta_\mathrm{r}^2,\\ (\Delta_x^{(n)})^2 &= {}^1\!/_2 \left(\Delta_\mathrm{r}^2 + \vartheta^{(n)}\right),\\ (\Delta_x^{(n)})^2 &= \Delta_x^2 + \frac{\vartheta^{(n)}}{2}. \end{aligned} \tag{16}$$

Da man in der Formel Δ_x^2 gebraucht, ist der Fehler der gleiche wie bei Δ_r, im obigen Falle also 2%.

Man kann die bisherigen Überlegungen also dahin zusammenfassen: Aus allgemeinen Grundsätzen der Fehlertheorie folgt, dass bei Annahme des von uns abgeleiteten Verteilungsgesetzes der Verschiebungen ein mittlerer Fehler von rund 2% zu erwarten ist, wenn ich eine Beobachtungsreihe von ca. 140 Einzelmessungen anstelle, wie das meist geschehen ist.

Es ist ein leichtes, diese Überlegungen dahin zu vervollständigen, dass man nicht das Quadratmittel Δ_r, sondern das arithmetische Mittel $\bar{r}$ einfach betrachtet. Zunächst folgt für diesen Mittelwert die Beziehung:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r \cdot 2 r e^{-r^2} dr = \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

$$\bar{r} = 0{\cdot}887.$$

Man könnte zur Bildung von Δ_r also so vorgehen: man berechnet $\bar{r}$ (was sehr einfach ist) und multipliziert mit $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$. Doch ist dieses Verfahren nicht ratsam, weil dabei viel zu grosse Fehler gemacht werden, wie im folgenden bewiesen werden soll.

Nenne ich das arithmetische Mittel aus $n \cdot N$ Messungen $\overline{\overline{R}}$, ferner $a^{(n,x)}$ die Abweichung der x-ten Beobachtungsreihe von n Einzelmessungen, so folgt wie früher:

$$\frac{1}{N} \sum_1^N{}_x \overline{r^{(n,x)}} = \overline{\overline{R}}, \tag{7''}$$

ferner:

$$a^{(n,1)} + a^{(n,2)} + \cdots + a^{(n,N)} = 0; \tag{8''}$$

$$(\mathfrak{d}^{(n)})^2 = \frac{1}{N} \sum_1^N{}_x (a^{(n,x)})^2; \tag{9''}$$

$$\overline{r^{(2n,x)}} = \bar{r}\left(1 + \frac{a^{(n,x)} + a^{\left(n,x+\frac{N}{2}\right)}}{2}\right); \tag{10'}$$

$$(\mathfrak{d}^{(2n)})^2 = \frac{2}{N} \sum_1^{\frac{N}{2}}{}_x (a^{(2n,x)})^2; \tag{9'''}$$

$$\mathfrak{d}^{(2n)} = \frac{\mathfrak{d}^{(n)}}{\sqrt{2}}. \tag{13'}$$

Es ist nun $\mathfrak{d}^{(1)} = \vartheta^{(1)}$, weil bei einer Einzelmessung $\bar{r} = \sqrt{\overline{r^2}}$ Daher ist:

$$\mathfrak{d}^{(1)} = 0{\cdot}477,$$

$$\mathfrak{d}^{(140)} = 0{\cdot}040 \text{ z. B.}$$

Nun ist nach (7''):

$$\bar{r} \sim \overline{\overline{R}} = \overline{r^{(n)}} \pm \mathfrak{d}^{(n)}.$$

Wir würden also bei einer Beobachtungsreihe von 140 Verschiebungen den Wert $\bar{r}$ und daraus den Wert Δ_r mit einem Fehler von

4%, anstatt wie vorher von 2%, behaftet erhalten. Allgemein zeigt sich also, dass es vorteilhafter ist, direkt aus den Beobachtungen das Quadratmittel zu bilden, da dieses nur mit einem halb so grossen mittlern Fehler behaftet ist wie das arithmetische Mittel multipliziert mit dem Übergangsfaktor. Überdies geht ja in die Einsteinsche Theorie das Quadratmittel ein.

C. Kritik der obigen Resultate.

Vermutung, dass ein systematischer Fehler vorliege.

Wie schon auf S. 22 erwähnt, war es das Ziel dieser Messungen, nachzuprüfen, ob die aus dem Einsteinschen Gesetz folgende Beziehung:

$$\frac{\Delta_x^2 \eta}{\tau} = \text{konst.}$$

von den behandelten Gemischen befolgt wird. Ich habe dazu den Ausdruck:

$$\Delta_\tau \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$$

gebildet, der selbstverständlich für die verschiedenen Gemische ebenfalls konstant sein muss.

Die Werte Δ_τ habe ich aus der Tabelle 4 entnommen; sie sind nach dem auf S. 29 Gesagten die in mm angegebenen, in 13600 facher Vergrösserung gemessenen wahren Verschiebungen Δ_τ. Als Wert η setzte ich in die Formel die Werte $10^3 . \eta$ aus Tabelle 3 ein. Die Zeiten τ sind die in Tabelle 4 angegebenen. Man erhält so Tabelle 6.

Tabelle 6.

Mischung	$\Delta_\tau \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$	Abweichung vom Mittel
H_2O	60·6	+ 8·0%
15%	59·1	+ 5·3%
30%	49·6	— 11·6%
35%	51·3	— 8·6%
40%	49·0	— 12·7%
50%	56·8	+ 1·2%
55%	60·2	+ 7·3%
75%	62·5	+ 11·4%
	Mittel: 56·1	± 9·0%

Die Werte von $\Delta_\tau \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$ schwanken um den Mittelwert 56·1 herum.

In der letzten Kolumne der Tabelle sind die relativen Abweichungen der einzelnen Werte vom Mittel angegeben. Diese Abweichungen sind ganz erheblich gross; sie betragen im Mittel 9·0 %.

Es sind im wesentlichen zwei Gründe, welche dafür sprechen, dass hier ein systematischer Fehler vorliegen muss; ein Fehler also, der auf einen Mangel in den Versuchsbedingungen oder aber in der zu prüfenden Formel hinweist.

Der erste Grund ist folgender. Wie im vorigen Abschnitt dargelegt wurde, beträgt der mittlere Fehler, der von dem Δ_τ her rein theoretisch wegen der beschränkten Anzahl der gemessenen Verschiebungen in den obigen Ausdruck hereinkommt, ca. 2 %. Zieht man die Unsicherheit in der Ablesung der Verschiebungen hinzu, so kann man den mittlern Fehler auf etwa 3 % veranschlagen. Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, konnten die innere Reibung, Temperatur und Zeit mit so grosser Sicherheit bestimmt werden, dass wir den durch sie verursachten Fehler gegenüber den oben genannten 3 % vernachlässigen können. Laut Tabelle jedoch beträgt der mittlere Fehler 9 %. Das wäre ein Widerspruch, der auf Anwesenheit einer systematischen Fehlerquelle hinweist.

Ein weiterer, noch deutlicherer Hinweis folgt aus fehlertheoretischen Überlegungen. Die Tabelle ist von oben nach unten nach steigenden Werten von η geordnet. Entsprechend dieser Reihenfolge ist auch in den Abweichungen eine bestimmte Ordnung erkennbar. Diese nehmen nämlich fast ausnahmslos zunächst von + 8·0 bis — 12·7 % ab und dann wieder bis + 11·4 % zu. Die Fehlertheorie liefert uns die Mittel, die Grösse eines derartigen Verdachts auf einen prinzipiellen Fehler aus den beobachteten Fehlern zu berechnen. An dieser Stelle möge ein Auszug aus der Abhandlung: **„Über ein Mass des Verdachts auf systematische Fehler“** [1]) Platz finden, den mir Herr Prof. Richarz freundlichst zur Verfügung stellte.

A. Entstehung der Theorie.

Schon vor längerer Zeit habe ich [2]) eine Formel abgeleitet für das Verhältnis $\varkappa$ der beiden spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen für ein Gasgemisch, ausgedrückt durch die beiden Werte von $\varkappa$ für die einzelnen Bestandteile. Dieses Verhältnis $\varkappa$ des Gemisches ist gegeben durch den

---

[1]) Prof. F. Richarz u. Prof. E. Neumann, Marb. Universitätsprogramm 1909.

[2]) F. Richarz, Wert des Verhältnisses der beiden spez. Wärmen für ein Gemisch zweier Gase, insbesondere für ozonhaltigen Sauerstoff; Annalen d. Physik [4] **19**, 639 (1906).

Wert $\varkappa'$ für den einen Bestandteil und den Wert $\varkappa''$ für den andern, und durch eine Grösse φ, d. i. der durch 100 dividierte Volumprozentgehalt des Gemisches an dem zweiten der beiden Bestandteile.

Die von mir theoretisch abgeleitete Formel lautet:

$$\frac{1}{\varkappa - 1} = \frac{1}{\varkappa' - 1} + \varphi \left[\frac{1}{\varkappa'' - 1} - \frac{1}{\varkappa' - 1} \right].$$

Diese Formel hatte zunächst Herr Arthur Jacobs angewendet in seiner Inaug.-Dissertation, Marburg 1904, um aus den experimentell bestimmten Werten des Verhältnisses $\varkappa$ der beiden spezifischen Wärmen für ozonhaltigen Sauerstoff den Wert des Verhältnisses $\varkappa$ der beiden spezifischen Wärmen für reines Ozon zu berechnen[1].

Jacobs hatte hierbei die Richtigkeit der theoretischen Formel vorausgesetzt. Es erschien mir weiterhin aber wünschenswert, die Richtigkeit der Formel zu prüfen an einer Reihe von Gasgemischen gut bekannter Zusammensetzung von zwei Bestandteilen, für deren jeden der $\varkappa$-Wert wohlbekannt war. Diese Prüfung hat Herr Kapp in seiner Dissertation ausgeführt; es wurde $\varkappa$ für eine grössere Anzahl von Mischungsverhältnissen experimentell bestimmt und die beobachteten Werte mit den nach obiger Formel berechneten verglichen[2]. Bei Gelegenheit dieser Prüfung trat nun die Frage auf, inwieweit lässt sich aus der mehr oder weniger grössern Übereinstimmung einer Reihe von experimentell gefundenen Werten mit den theoretisch berechneten auf die Bestätigung der theoretischen Formeln schliessen oder nicht. Wir fanden dann, dass als erster Abbe sich mit einem Kriterium für das Erkennen systematischer Fehlereinflüsse beschäftigt hat[3]. Am eingehendsten hatte sich Helmert mit derartigen Kriterien beschäftigt[4].

Über diese Arbeiten, sowie über die Anwendung der Helmertschen Theorie auf die Versuche seiner Doktorarbeit berichtete alsdann auf meine Veranlassung Herr Julius Kapp im Marburger Physikalischen Colloquium. Diese Vorträge und die sich anknüpfende Diskussion ergaben eine Erweiterung und Vervollständigung der Helmertschen Theorie als Notwendigkeit. Diese Erweiterung der Theorie hat alsdann Herr Kapp zum Teil bereits in seiner Inaug.-Dissertation gebracht. Mit konsequenterer Durchführung und grösserer mathematischer Präzision erschien sie dann in dem Marburger Universitätsprogramm von 1909: Über ein Mass des Verdachtes auf systematische Fehler von Franz Richarz und Ernst Neumann[5].

Der Physiker denkt bei dem Wort „systematischer Fehler“ im Gegensatz zu rein zufälligen Fehlern in erster Linie an eine systematische Fehlerquelle in den Beobachtungen; der Begriff muss aber notwendigerweise weiter gefasst werden, z. B. liegt ein systematischer Fehler eventuell vor in dem arithmetischen Mittel, welches als Resultat aus gewissen Beobachtungen gezogen wird, wenn nämlich bei

---

[1]) Siehe auch F. Richarz, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. Marburg, 11. Juli 1906, S. 127.

[2]) Versuche über das Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gasgemisches. Marburger Inaug.-Dissertation 1907.

[3]) Über die Gesetzmässigkeit in der Verteilung der Fehler bei Beobachtungsreihen. Jenaer Habilitationsschrift 1863.

[4]) Über die Genauigkeit der Kriterien des Zufalls bei Beobachtungsreihen. Sitz.-Ber. Berliner Akad. 1905, S. 594.

[5]) Marburg 1909, N. G. Elwerts Verlagsbuchhandlung.

den Beobachtungen durch irgendeinen Einfluss grössere Werte gegenüber den kleinern an Zahl vorwiegen, und dadurch das arithmetische Mittel keineswegs den wahren Wert auch nur annähernd wiedergibt. Ferner kann es sich darum handeln, einen Wert, der aus einer theoretischen Formel abgeleitet ist, durch Versuche auf seine Richtigkeit zu prüfen, oder ein ganzes Wertsystem als Funktion einer physikalischen Variablen, welches theoretisch abgeleitet ist, durch eine Reihe von Versuchen bei willkürlich hergestellten experimentellen Werten der Variablen experimentell zu prüfen, wie oben bei Kapp. Wenn in der Theorie, durch welche die Formel abgeleitet ist, ein Fehler, sei es in den Voraussetzungen, sei es in den Ableitungen, enthalten ist, so wird sich bei der experimentellen Prüfung dieser Fehler der Theorie in qualitativem Sinne gerade so geltend machen wie ein systematischer Fehler in den Beobachtungen; quantitativ dem Vorzeichen nach in entgegengesetztem Sinne. Im folgenden sollen unter systematischen Fehlereinflüssen immer die sämtlichen derartigen Einflüsse verstanden werden.

B. Allgemeine Überlegungen.

I. Wert der Fehlersumme.

Wir wollen zunächst ganz allgemein überlegen, welche Betrachtungen dazu führen können, einen Verdacht auf systematische Fehler abzustufen. Bei der kritischen Betrachtung einer Reihe von Beobachtungen wird jedenfalls massgebend sein, dass die Summe der Fehler gleich Null betragen soll; und zwar ist selbstverständlich hier die algebraische Summe der Fehler gemeint. Dieses Kriterium ist in Kapps Dissertation unter III. betrachtet. Ein starkes Überwiegen der positiven Fehler oder der negativen Fehler würde ohne weiteres den Verdacht auf das Vorkommen systematischer Fehler erregen. Indessen kann dieses erste Kriterium nur dann benutzt werden, wenn es sich um wahre Fehler handelt, d. h. wenn man das wahre richtige Wertsystem aus theoretischen Überlegungen gewonnen zu haben glaubt, unabhängig von den Beobachtungen, und alsdann die beobachteten Werte mit den so theoretisch ermittelten Werten vergleicht. Dies ist aber nicht der Fall, wenn die Fehler sich beziehen auf das aus den Beobachtungen selbst gewonnene arithmetische Mittel der Beobachtungen. Alsdann ist identisch die Summe der Fehler gleich Null, und dies Kriterium entfällt für die Beurteilung des Mitwirkens systematischer Fehler. Bei einem solchen Fall, dass die Fehler Abweichungen vom arithmetischen Mittel der sämtlichen Beobachtungen bedeuten, kann also das erste Kriterium kein Urteil liefern über das etwaige Mitwirken systematischer Fehler. Ein solcher Fall lag aber z. B. nicht vor bei den erwähnten Beobachtungen von Kapp; bei diesen handelte es sich darum, einerseits auf theoretische Weise den Wert des Verhältnisses der spezifischen Wärme $\varkappa$ für ein bestimmtes Gasgemisch zu berechnen, dann andrerseits denselben Wert experimentell zu bestimmen, und dann die Abweichungen des experimentell bestimmten Wertes von dem theoretisch berechneten in jedem einzelnen Falle als Fehler zu ermitteln. Es ist ersichtlich, dass in einem solchen Falle keineswegs von vorn herein die Fehlersumme identisch gleich Null wird; der Wert der Fehlersumme wird in einem solchen Falle im allgemeinen von Null abweichen auch schon infolge des Vorkommens unregelmässiger Beobachtungsfehler, die nicht einen systematischen Fehler zur Ursache haben. Nur im Ideal wird auch hier die Fehlersumme verschwinden. Es ist zunächst ersichtlich, dass man ganz allgemein die Frage aufwerfen kann, wie gross darf im allgemeinen die Abweichung der Fehler-

summe von Null sein, allein durch den Einfluss unregelmässiger, nicht systematischer Beobachtungsfehler. Bei grösserer Abweichung aber vom Idealfalle, in welchem die Fehlersumme Null beträgt, wie wird man mit steigender Sicherheit das Mitwirken systematischer Fehler behaupten können; oder mit andern Worten: In welcher Weise wird sich mit steigendem Werte der Fehlersumme der Verdacht auf das Vorkommen systematischer Fehler vergrössern?

II. Die Differenz zwischen der Summe der Quadrate der positiven und der negativen Fehler. (In Kapps Dissertation Kriterium IV.)

Auch wenn die Fehlersumme selbst gleich Null ist, wird doch noch folgendes den Verdacht auf das Vorkommen systematischer Fehler in steigendem Masse erhöhen. Die Fehlersumme kann nämlich gleich Null werden dadurch, dass etwa einige wenige sehr grosse positive Fehler vorkommen, dagegen sehr viele kleinere negative Fehler. Aber diese Unregelmässigkeit in der Verteilung der Fehler wird, je grösser sie ist, umso mehr den Verdacht auf das Vorkommen systematischer Fehler erhöhen. Eine Fehlerfunktion, welche diese Unregelmässigkeit erkennen lässt, ist die Differenz zwischen der Summe der Quadrate der positiven und der Quadratsumme der negativen Fehler. In dieser Summe werden grosse Werte der Fehler, dadurch dass sie in das Quadrat erhoben wurden, einen ausserordentlich starken Einfluss ausüben, während kleine Fehler durch das Quadrieren ihren Einfluss nicht vergrössern. Wenn aber die gesamte Fehlersumme nicht dadurch gleich Null wird, dass positive und negative Fehler von ungefähr gleicher Grösse gleichmässig häufig vorkommen, sondern Fehler des einen Vorzeichens zwar weniger häufig, aber mit grossen Werten auftreten, so wird sich dies dadurch erkennbar machen, dass die erwähnte Differenz der Summe der Quadrate der positiven und der Summe der Quadrate der negativen Fehler einen abnorm grossen Wert erhalten wird.

Daraus wird sich dann wiederum wie bei I. ein mehr oder weniger starker Verdacht auf systematische Fehler ergeben.

III. Das Abbesche Kriterium. (In Kapps Dissertation als V. behandelt.)

Das historisch als Erstes betrachtete Kriterium für das Vorkommen systematischer Fehler ist das von Abbe aufgestellte. Abbe verfuhr folgendermassen. Man ordnet die Beobachtungen nach der Variablen, deren Einfluss man vermutet oder untersuchen will. Die von selbst sich darbietende derartige Anordnung ist die nach der zeitlichen Reihenfolge der Beobachtungen. Es ist sehr wohl möglich, dass ein systematischer Einfluss sich in der zeitlichen Reihenfolge in der Tat geltend macht. Bei den bereits mehrfach erwähnten Beobachtungen von Kapp waren die Beobachtungen nach steigendem Gehalt an einem der Bestandteile des Gasgemisches angeordnet, und es hätte ja in der Tat ein systematischer Fehler sich in bezug auf den Gasgehalt des einen Bestandteiles geltend machen können. Bei benachbarten Werten wird dann allgemein in solchen Fällen der systematische Einfluss sich in ähnlicher Weise geltend machen. Abbe bildet nun folgende Grössen:

Erstens: Q = Quadratsumme der sämtlichen Fehler;

Zweitens: q = Quadratsumme der Differenzen zwischen zwei aufeinander folgenden Fehlern.

Das von Abbe untersuchte Kriterium ist dann die Differenz $Q - \frac{q}{2}$. Während nun in Q die systematischen Fehler voll zur Geltung kommen müssen, wird bei q in der Regel eine teilweise Elimination der systematischen Fehler durch die Bildung der Differenzen der ähnlich beeinflussten Nachbarwerte eintreten. Eine einfache mathematische Überlegung ergibt, dass auch hier bei Abwesenheit systematischer Fehlerquellen die Differenz $Q - \frac{q}{2}$ im Idealfall den Wert Null annehmen muss. Unregelmässige Fehler werden im allgemeinen kleine Abweichungen von diesem Idealfalle bewirken; die Abbesche Differenz wird aber umso weiter von Null abweichen, je stärker systematische Fehler vorgekommen sein werden.

Ausserdem werde noch in Bezug auf Abbes Kriterium folgendes ganz allgemein hervorgehoben. Wenn wirklich eine systematische Beeinflussung der Resultate durch diejenige Variable vorhanden ist, nach welcher die Beobachtungen geordnet worden sind, so muss sich dieser systematische Einfluss, wie schon hervorgehoben, in Q vollkommen geltend machen, während er in q sich zum Teil heraushebt. Infolgedessen wird der Wert von $Q - \frac{q}{2}$ notwendigerweise immer positiv werden müssen, soweit überhaupt ein systematischer Einfluss der betreffenden Variablen vorhanden ist. Hat bei der Anwendung auf eine bestimmte Beobachtungsreihe das Abbesche Kriterium einen negativen Wert, so geht daraus hervor, dass jedenfalls kein systematischer Einfluss vorhanden ist von seiten derjenigen Variablen, nach welcher die Beobachtungen geordnet wurden. Ein solcher Fall des negativen Wertes des Abbeschen Kriteriums ergab sich z. B. bei der Anwendung auf die Versuche von Kapps Doktorarbeit. Das Mitwirken irgendwelcher anderer systematischer Fehlereinflüsse ist natürlich durch einen negativen Wert des Abbeschen Kriteriums nicht ausgeschlossen. Es sind ja auch Einflüsse denkbar, die etwa die Beobachtungen abwechselnd entgegengesetzt beeinflussen würden. Durch sie kann dann Abbes Differenz negativ werden. Auch ein negativer Wert derselben erregt daher, je grösser er ist, steigenden Verdacht auf systematische Beeinflussung unbekannter Art.

IV. Die Vorzeichensumme der Fehler.

Das folgende Kriterium ist in Kapps Dissertation als I. besprochen. Es ist klar, dass bei rein zufälligen Fehlern und bei einer geraden Anzahl von Beobachtungen die Zahl der positiven Fehler ebenso gross sein muss als die der negativen, wenigstens im Idealfalle. In letzterem müsste also die Vorzeichensumme gleich Null sein, bzw. bei einer ungeraden Anzahl von Beobachtungen gleich ± 1. Abweichungen des Wertes der Vorzeichensumme von diesen Idealwerten werden, je grösser sie sind, umso mehr den Verdacht auf das Vorkommen systematischer Fehlereinflüsse erwecken. Wir können uns dieses Kriterium auf Mitwirken systematischer Fehler an einem allgemeinen Beispiel aus der Wahrscheinlichkeitslehre veranschaulichen. Nehmen wir an, wir haben eine Urne mit gleich viel weissen und schwarzen Kugeln in sehr grosser Anzahl. Wir ziehen 100mal und konstatieren, wie oft wir eine weisse Kugel, und wie oft wir eine schwarze Kugel gegriffen haben. Im Idealfalle müssen wir 50 weisse und 50 schwarze erhalten, es werden sich aber voraussichtlich zufällige Abweichungen vom Idealfalle ergeben. Je grösser aber diese Ab-

weichung der Zahl der schwarzen von der Zahl der weissen Kugeln wird, umso grösser wird der Verdacht auf etwaiges Mitwirken systematischer Fehlereinflüsse. Wir würden keinen Augenblick Bedenken tragen, wenn wir nur schwarze Kugeln bekommen hätten, auf eine systematische Einwirkung zu schliessen, etwa darauf, dass die weissen Kugeln bedeutend schwerer wären als die schwarzen und infolgedessen beim Schütteln der Urne jene unten, diese oben sich angesammelt hätten.

Die Besprechung dieses Kriteriums gibt Anlass zur Erwähnung eines häufig vorkommenden Irrtums bezüglich der Wahrscheinlichkeit. Angenommen, wir haben bei 100 Griffen 45 mal eine weisse Kugel und 55 mal eine schwarze Kugel gegriffen. Man wirft nun wohl irrtümlich die Frage auf: um wieviel grösser ist nach diesem Überwiegen der schwarzen Kugeln die Wahrscheinlichkeit, beim 101. Griff eine weisse Kugel zu greifen als eine schwarze? Antwort: Um nichts; denn beide Wahrscheinlichkeiten sind, systematische Fehler ausgeschlossen, stets gleich, wenn wie oben vorausgesetzt, sehr viele schwarze und sehr viele weisse Kugeln in der Urne sind. Die berichtigte Fragestellung wäre, wenn nach jenen 100 Griffen mit dem 101. Griff ich zum 56. Mal eine schwarze Kugel greife, mit welchem Recht werde ich dann einen Verdacht auf systematische Einflüsse zugunsten des Greifens von schwarzen Kugeln aufstellen können?

V. Differenz zwischen der Zahl der Vorzeichenfolgen und der der Vorzeichenwechsel.

Herr Kapp behandelt in seiner Dissertation das folgende Kriterium als II. Zur Aufstellung dieses Kriteriums verfährt man folgendermassen. Man sieht in der Reihe der Fehler zu, wie gross die Anzahl f der Vorzeichenfolgen, d. h. der Aufeinanderfolge zweier positiver oder zweier negativer Fehler ist, und 2. wie gross die Anzahl w der Vorzeichenwechsel beträgt. Wenn die Gesamtzahl der Beobachtungen eine gerade Zahl ist, so würde im Idealfalle die Differenz $f - w$ gleich Null betragen; ist die Gesamtzahl der Beobachtungen aber eine ungerade Zahl, so ist der günstigste Wert, den $f - w$ annehmen kann, gleich ± 1. Je grössere Werte in einer bestimmten Beobachtungsreihe $f - w$ gegenüber dem Idealwert annimmt, umso grösser wird der Verdacht auf das Mitwirken systematischer Fehlereinflüsse.

Um auch hier wieder auf das Beispiel der Urne mit den schwarzen und weissen Kugeln zurückzugreifen, so würde sich in diesem Falle die Anwendung folgendermassen auszudrücken haben. Wir würden in bezug auf das Kriterium IV. schon ein günstiges Resultat erhalten, wenn wir mit Willen, also nicht blind, zuerst 50 mal eine schwarze Kugel und dann 50 mal nacheinander eine weisse Kugel ziehen würden. Obwohl dann also die Zahl der schwarzen Kugeln gleich wäre derjenigen der weissen Kugeln, würde doch offenbar wiederum eine systematische Einwirkung stattgefunden haben. Im Idealfall müssten in ganz regelloser Reihenfolge bald zwei schwarze Kugeln oder zwei weisse hintereinander, bald eine schwarze und eine weisse Kugel in abwechselnder Folge gezogen worden sein.

C. Aufstellung eines Masses für den Verdacht auf systematische Fehler.

Indem wir jetzt dazu übergehen, das quantitative Mass für die Grösse eines Verdachtes auf systematische Fehler aufzustellen, wollen wir nicht mehr, wie dies in Kapps Dissertation und in dem oben erwähnten Universitätsprogramm geschehen ist, den historischen Gang der Entwicklung im einzelnen verfolgen. Bei der

Aufstellung eines solchen Verdachtmasses herrscht eine gewisse Freiheit. In seiner Dissertation hat Kapp eine etwas andere Wahl getroffen, als dies später in dem Universitätsprogramm geschehen. Die Wahl, welche Kapp getroffen hat, ist in seiner Dissertation auf S. 19, bzw. S. 24 motiviert, auch ist auf den Unterschied im Universitätsprogramm auf S. 18 nochmals hingewiesen. In letzterem wurde dasjenige Verdachtmass aufgestellt, welches wir auch im folgenden benutzen wollen.

Wir wollen einen etwas allgemeinen Fall von vornherein ins Auge fassen. Es würde sich nicht bloss darum handeln, einen einzigen theoretisch abgeleiteten Wert auf seine Richtigkeit zu prüfen, oder einen einzelnen durch arithmetische Mittelbildung aus den Beobachtungen gefundenen Wert auf seine voraussichtliche Richtigkeit zu kontrollieren, sondern wir wollen gleich den Fall ins Auge fassen, dass es sich um eine Reihe von verschiedenen Werten handle, etwa einer Funktion, welche theoretisch vorausgesagt sind, und die nun auf ihre Richtigkeit durch die Beobachtungen geprüft werden sollen.

Es handle sich darum, ein System von:

vermuteten Zahlenwerten A_1, A_2, A_3 . . . . A_n *einer Grösse* (1)

auf seine Richtigkeit zu prüfen. Zu diesem Zwecke sei eine Reihe von

n Beobachtungen

jener Grösse vorgenommen, welche die Werte:

$$\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \ldots . \mathfrak{A}_n$$

ergeben haben. Die Abweichungen von den zu prüfenden Werten A seien $e_1, e_2 \ldots . e_n$, also:

$$e_1 = \mathfrak{A}_1 - A_1, \quad e_2 = \mathfrak{A}_2 - A_2 \ldots . e_n = \mathfrak{A}_n - A_3. \tag{2}$$

Dann bildet man eine an sich

beliebige Funktion $F(\varepsilon)$ *von n Grössen* ε_1, ε_2 . . . ε_n (*Fehlern*),

z. B. bei Kriterium I. die algebraische Summe.

Den Zahlenwert $F(e)$, den diese Funktion annimmt, wenn man für die ε's die wirklich beobachteten Abweichungen (2) einsetzt, bezeichnen wir mit $\mathfrak{F}$ und nennen ihn kurz den „*beobachteten*“ *F-Wert:*

$$\mathfrak{F} = F(e). \tag{3}$$

Diesen Wert $\mathfrak{F}$ vergleicht man mit dem

Mittelwert $\overline{F}$

aller Werte, die $F(\varepsilon)$ annehmen würde, wenn man jene Reihe von n Beobachtungen unendlich oft wiederholte, unter der Voraussetzung, dass die ε's *wahre* Fehler sind, und dass nur rein zufällige Fehlereinflüsse wirken. Dieser Mittelwert F wird z. B. bei Kriterium I. gleich Null. Die Einzelwerte von F nach (3) bei der einzelnen Beobachtungsreihe geben eine Abweichung vom Mittelwerte F. Die Abweichungen bei Wiederholung der Beobachtungsreihe sollen ebenso verteilt sein wie die zufälligen Fehler nach Gauss' Fehlergesetz. Dann gibt es für diese Abweichungen einen Mittelwert M analog dem Gaussschen mittlern Fehler.

Helmert betrachtet dann einen Verdacht auf einen systematischen Fehler, sei es in den A, oder aber in den $\mathfrak{A}$'s, als vorliegend oder nicht, je nachdem die „beobachtete“ Differenz:

$$\mathfrak{D} = |\mathfrak{F} - \overline{F}| \tag{5}$$

grösser oder kleiner ausfällt als die

Gausssche mittlere Abweichung M (6)

der bei diesen unendlich vielen gedachten Bestimmungen von $F(\varepsilon)$ zu erwarten ist.

Nun dürfte es aber doch unzweckmässig sein, für die Annahme eines Verdachts eine derartig scharfe Grenze zu ziehen, bei einem gewissen Werte der Abweichung $\mathfrak{D}$ noch die Frage nach dem Vorliegen eines Verdachts rund zu verneinen und bei einem vielleicht nur sehr wenig davon abweichenden Werte zu bejahen. — *Statt dessen wollen wir die Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{V}$ dafür, dass die Abweichung eines F-Werts vom Mittelwerte $\overline{F}$ kleiner als die beobachtete Abweichung $\mathfrak{D}$ ausfällt, als ein Mass für den Verdacht ansehen, den man dem zu prüfenden Wertsystem A oder seiner experimentellen Prüfung entgegenzubringen hat.*

Es dürfte eine solche Definition im besten Einklang stehen mit dem Begriff des Verdachts; denn je grösser die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass die Abweichung kleiner als $\mathfrak{D}$ ist, um so verdächtiger werden die Grundlagen erscheinen, von denen aus man zu dem Werte $\mathfrak{D}$ gelangte, nämlich die Annahme des Wertsystems A für die zu untersuchende Grösse, — bzw. die Beobachtungen. — Denn natürlich können Abweichungen von der Annahme rein zufälliger Fehler ebensogut wie in theoretischen Fehlern bei der Bestimmung von A auch in systematischen Fehlern in den Beobachtungen $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2; \ldots \mathfrak{A}_n$ ihren Grund haben. Für die Einwirkung auf die Kriterien des Verdachts ist beides nicht voneinander zu trennen: ein Fehler in der Formel für A wirkt auf die Abweichung der Beobachtungen von der Formel gerade so wie ein entgegengesetzter systematischer Fehler bei der Bestimmung der $\mathfrak{A}$'s.

Um noch kurz einerseits auf die Zusammenhänge, andererseits auf die Gegensätze unserer Überlegungen gegenüber den Helmertschen Betrachtungen einzugehen, nehmen wir einmal an, die Abweichung $\mathfrak{D}$ wäre gerade gleich der Gaussschen mittlern Abweichung M, also gleich dem Wert, bei dem Helmert die Grenze zwischen Verdacht und Nicht-Verdacht zieht. Dann ist unsere oben definierte Verdachtgrösse $\mathfrak{V}$, wenn wir von gewissen Ausnahmen absehen[1]), gleich 0·683..; denn dies ist bekanntlich — wenigstens bei Anerkennung des Gaussschen Fehlergesetzes — die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Fehler den mittlern Fehlerbetrag nicht übersteigt. *Helmert sieht also einen Verdacht als vorliegend an, wenn unsere Verdachtsgrösse $\mathfrak{V}$ den Betrag 0·683.. übersteigt.*

Helmerts „Verdacht" lässt sich danach nicht abstufen, bei Helmert dreht es sich immer nur um „Ja oder Nein?", existiert der Verdacht, oder existiert er nicht? — Unser „Verdacht" dagegen, oder besser gesagt „Verdachtmass" $\mathfrak{V}$ ist eben etwas Messbares, Veränderliches; wir möchten den Schwerpunkt auf die Frage legen: „Wie gross ist der Verdacht?"

Dasselbe, anders ausgedrückt: Unser $\mathfrak{V}$ ist nur ein Mass des *Verdachtes auf Mitwirken systematischer Fehler*, ist es doch hergeleitet aus Überlegungen darüber, wie weit sich die beobachteten Abweichungen durch blosse Zufälligkeiten erklären lassen. — Die Wahrscheinlichkeit für das *Vorhandensein* systematischer Fehler, dafür, ob solche Fehler vorhanden sind oder nicht („ja oder nein?"), lässt sich augenscheinlich nach der grundlegenden Definition eines Wahrscheinlichkeitswerts mathematisch exakt nicht fassen, es sei denn, dass man hier eine neue Definition aufstellt, wie sie eben bei Helmert darin liegt, dass er von einer solchen Wahr-

[1]) Vgl. die zweite Anmerkung S. 14 des Universitätsprogramms.

scheinlichkeit für das Vorhandensein systematischer Fehler spricht, wenn unser $\mathfrak{V}$ die Grenze 0·683 . . übersteigt. Man könnte aber auch ebensogut die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen erst dann als befriedigend ansehen, wenn $\mathfrak{V}$ den Betrag 0·5 oder auch irgendeinen andern beliebig festgesetzten, vielleicht noch kleinern Wert nicht übersteigt.

Helmerts Forderung ist in der Tat keine scharfe Forderung; $\mathfrak{V} = 0{\cdot}5$ liesse sich sehr wohl als Grenze zwischen vorhandener und mangelnder Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung rechtfertigen. Denn $\mathfrak{V} = 0{\cdot}5$ bedeutet: Die Wahrscheinlichkeit einer kleinern als der beobachteten Abweichung vom Mittelwert ist bei rein zufälligen Fehlereinflüssen gleich $^1/_2$. Also kommen im Vergleich zur vorliegenden Beobachtungsreihe mit $\mathfrak{V} = 0{\cdot}5$ bei zahlreicher Wiederholung solcher Reihen ebensoviele mit kleinern, wie grössern nur durch Zufälligkeiten verursachten Abweichungen vor. Es ist mithin naheliegend, gerade eine solche Reihe, für welche $\mathfrak{V} = 0{\cdot}5$ ist, als auf der Grenze des Verdachts für Vorhandensein prinzipieller Fehler stehend anzusehen — dass Helmerts $\mathfrak{V} = 0{\cdot}683$ . . eine weiter hinausgeschobene Grenze bildet, hat dieselbe Ursache, aus welcher der Gausssche „mittlere Fehler" infolge des starken Einflusses der, wenn auch seltenen, grossen Fehlerwerte grösser ist, als der „wahrscheinliche Fehler", welcher der Anzahl nach die Beobachtungen mit kleinern von denen mit grössern Fehlern trennt.

Bemerkt sei schliesslich noch, dass $\mathfrak{V}$ nach seiner Definition als Wahrscheinlichkeit stets ein echter Bruch ist, so dass der Verdacht $\mathfrak{V} = 1$ bereits identisch ist mit völliger Disharmonie zwischen Theorie und Beobachtungen.

Als Funktionen $F(\varepsilon)$, wie sie im vorhergehenden genannt worden sind, und welche als Kriterium für das Mitwirken systematischer Fehler angesehen werden können, werden nun vor allem die schon von Helmert in Betracht gezogenen Kriterien I bis V unseres vorigen Kapitels B in Betracht zu ziehen sein. Es können aber ebensogut auch noch andere derartige Fehlerfunktionen $F(\varepsilon)$ in Betracht gezogen werden. Es würde sich jetzt vor allem zunächst darum handeln, die mittlern Gaussschen Abweichungen M für die verschiedenen Kriterien zu berechnen. Diese Berechnung ist ausgeführt für das Abbesche Kriterium bereits von ihm selbst, ferner von Helmert, siehe auch die Inauguraldissertation von Kapp und siehe ferner in besonderer Berücksichtigung auftauchender Schwierigkeiten die Seiten 5 bis 16 des zitierten Universitätsprogramms.

Verstehen wir also unter $F(\varepsilon)$ eine beliebige Fehlerfunktion, stets wird das zugehörige Verdachtmass $\mathfrak{V}$ dargestellt durch ein Integral von folgender Form[1]):

$$\mathfrak{V} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{Arg} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}} dz,$$

nur die obere Grenze wird von Fall zu Fall verschieden sein, weshalb wir sie hier schlechthin als „Argument" bezeichnen. — Für dieses Integral als Funktion der obern Grenze gibt nun Helmert eine kleine Tabelle, die wir hier in folgender allgemeinen Form reproduzieren:

---

[1]) Vgl. (7), bzw. (7′) des Universitätsprogramms.

Tabelle 1.

Arg.	$\mathfrak{V}$	Arg.	$\mathfrak{V}$
0·1	0·080	1·1	0·729
0·2	0·159	1·2	0·770
0·3	0·236	1·3	0·806
0·4	0·311	1·4	0·838
0·5	0·383	1·5	0·866
0·6	0·451	1·6	0·890
0·7	0·516	1·7	0·911
0·8	0·576	1·8	0·928
0·9	0·632	1·9	0·943
1·0	0·683	2·0	0·954
		2·5	0·988
		3·0	0·997

und bezüglich des Arguments können wir dann im Falle der obigen fünf in unserem Abschnitte B betrachteten Funktionen $F(\varepsilon)$ die folgenden Angaben machen:

Tabelle 2.

$F(\varepsilon)$	Beobachteter Wert	Argument
I. Fehlersumme $S = \sum_1^n \varepsilon_i$	$\sum_{i=1}^n e_i = \pm \mathfrak{S}$ $(\mathfrak{S} \geqq 0)$	$\frac{\mathfrak{D}}{M} \simeq \frac{\mathfrak{S}}{m\sqrt{n}}$, wo $m^2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^n e_i^2$
II. Differenz der Quadratsummen der posit. und negat. Fehler $E = \sum \varepsilon_+^2 - \sum \varepsilon_-^2$	$\sum e_+^2 - \sum e_-^2 = \pm \mathfrak{E}$ $(\mathfrak{E} \geqq 0)$	$\frac{\mathfrak{D}}{M} \simeq \frac{\mathfrak{E}}{n^2\sqrt{n}}$, wo $n^4 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^n e_i^4$
III. *Abbes* Funktion $B = Q - \frac{q}{2}$	$\mathfrak{Q} - \frac{\mathfrak{q}}{2} = \pm \mathfrak{B}$ $(\mathfrak{B} \geqq 0)$	$\frac{\mathfrak{D}}{M} \simeq \frac{\mathfrak{B}}{m^2\sqrt{n}}$, wo m die obige Bedeutung
IV. Vorzeichensumme $s = \sum_1^n v_i$	$\sum_{i=1}^n v_i = \pm \mathfrak{s}$ $(\mathfrak{s} \geqq 0)$	$\frac{\mathfrak{D}-1}{M} = \frac{\mathfrak{s}-1}{\sqrt{n}}$, wenn $\mathfrak{s} \geqq 1$, hingegen 0 „ $\mathfrak{s} = 0$.
V. Anzahldiffer. v. Zeichenfolgen und Wechseln $d = f - w$	$\mathfrak{f} - \mathfrak{w} = \pm \mathfrak{d}$ $(\mathfrak{d} \geqq 0)$	$\frac{\mathfrak{D}-1}{M} = \frac{\mathfrak{d}-1}{\sqrt{n-1}}$, wenn $\mathfrak{d} \geqq 1$, hingegen 0 „ $\mathfrak{d} = 0$.

Diese beiden Tabellen erlauben uns jetzt leicht, zu jeder der angegebenen Funktionen $F(\varepsilon)$ das zugehörige Verdachtmass $\mathfrak{V}$ zu berechnen: Tabelle 2 liefert uns das Argument und Tabelle 1 sodann den Wert von $\mathfrak{V}$.

Da man nun nicht imstande ist, die aus den verschiedenen Annahmen über $F(\varepsilon)$ sich ergebenden Verdachtgrössen gegeneinander abzuwägen, kann man zur schliesslichen Beurteilung des Resultats nur mit einer mittlern Verdachtgrösse gleich dem arithmetischen Mittel der einzelnen $\mathfrak{V}$-Werte rechnen.

D. Anwendungen.

Anwendungen des aufgestellten Masses für den Verdacht auf systematische Fehler sind unseres Wissens bisher nur gemacht worden in Anknüpfung an die mehrfach erwähnte Marburger Inauguraldissertation von Julius Kapp. Ausser in der Dissertation selbst ist diese Anwendung in dem Universitätsprogramm auf den Seiten 18 bis 21 wiedergegeben. Resultat der Anwendung bei Kapp ist die Ermittlung eines sehr geringen Werts für das Verdachtmass auf das Mitwirken systematischer Fehler, so dass ein solches bei den Versuchen von Kapp sehr unwahrscheinlich wird. Mithin ergaben diese eine sehr gute Bestätigung der von mir theoretisch aufgestellten Formel für $\varkappa$ eines Gasgemisches.

Die folgende Anwendung auf die Beobachtungen von Herrn Seelis bietet mehrfach wesentliche Verschiedenheiten von der Anwendung bei Kapp dar. Zuerst insofern, als das Resultat ein sehr starkes Mass für den Verdacht auf das Mitwirken systematischer Fehler ergibt. Insbesondere ist auch noch auf folgendes hinzuweisen. Bei Kapp ergibt das Abbesche Kriterium einen negativen Wert, also jedenfalls Abweis des Verdachts auf einen systematischen Einfluss der Zeit oder der Gaskonzentration des einen Bestandteils, nach welcher die Beobachtungen geordnet waren. Bei Seelis aber ergibt das Abbesche Kriterium einen sehr grossen Wert, und zwar einen positiven, ein direkter Hinweis darauf, dass ein systematischer Einfluss der Glycerinkonzentration vorhanden war, nach welcher die Beobachtungen von Herrn Seelis angeordnet waren. Hiernach wäre zunächst als Einfluss eine systematisch fehlerhafte Bestimmung der Glycerinkonzentration denkbar gewesen. Da aber besondere Überlegungen die Sicherheit dieser Bestimmungen verbürgen, bleibt zu vermuten ein systematischer Einfluss der Glycerinkonzentration auf die Zulässigkeit der angewandten und zu prüfenden Formel.

Feststellung des Verdachtsmasses auf systematische Fehler.

Ehe ich an die direkte Berechnung des Verdachtsmasses aus meinen Werten herangehe, bedarf es folgender Überlegung. Gefragt ist nach der Abhängigkeit der Brownschen Bewegung von der innern Reibung. Wir haben deshalb die Beobachtungen nicht nur auf allen fraglichen Gebieten der innern Reibung anzustellen, sondern in allen Gebieten auch gleich dicht. Dieser Forderung ist dadurch Genüge geschehen, dass ich aus meinen Beobachtungen heraus die Werte des Ausdrucks $\Delta_\tau \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$ interpolierte für solche Werte von $\sqrt{\eta}$, die sich in gleichen Abständen folgen. Es ergibt sich so Tabelle 7.

Wie schon auf S. 41 angeführt ist, liegt die Hauptfehlerquelle

Tabelle 7.

$10^{1,5} \cdot \sqrt{\eta}$	$\Delta_r \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$	Abweichung vom Mittel
3·0	60·6	+ 1·8
4·0	56·7	— 2·1
5·0	50·0	— 8·8
6·0	52·2	— 6·6
7·0	57·9	— 0·9
8·0	60·4	+ 1·6
9·0	60·8	+ 2·0
10·0	61·3	+ 2·5
11·0	61·7	+ 2·9
12·0	62·2	+ 3·4
13·0	62·6	+ 3·8
	Mittel: 58·8	

für den Ausdruck $\Delta_r \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$ in der Bestimmung von Δ_r, und dieses wurde für die verschiedenen in Frage kommenden Gebiete von $\sqrt{\eta}$ mit gleicher Zuverlässigkeit bestimmt. Wir sind demnach berechtigt, als besten Wert für den zu prüfenden Ausdruck das Mittel der interpolierten Werte 58·8 zu nehmen. Andrerseits folgt hieraus, dass für die Berechnung des Verdachtsmasses das Kriterium I nicht in Frage kommen kann.

Auf Grund der Tabelle 7 und des vorausgeschickten Auszugs ist nun Tabelle 8 angelegt. Das sich im Mittel ergebende Verdachtsmass 0·725 weist deutlich auf einen zugrunde liegenden systematischen Fehler hin. Die beiden Kriterien II und IV verraten, dass unter den Fehlern

Tabelle 8.

$F(\varepsilon)$	beobacht. Wert	M	Argument	Verdacht
II. $E = \sum \varepsilon_+^2 - \sum \varepsilon_-^2$	$\mathfrak{E} = -\ 75{\cdot}76$	$n^2\sqrt{n} = 91{\cdot}65$	0·827	0·591
III. $B = \sum \varepsilon_i \varepsilon_{i+1}$	$\mathfrak{B} = +122{\cdot}35$	$m^2\sqrt{n} = 53{\cdot}27$	2·30	0·974
IV. $s = \sum v_i$	$\mathfrak{s} = 3$	$\sqrt{n} = 3{\cdot}32$	0·603	0·451
V. $d = f - w$	$\mathfrak{d} = 6$	$\sqrt{n-1} = 3{\cdot}16$	1·58	0·885
			Mittel =	0·725

einige wenige (wegen des negativen Werts von $\mathfrak{E}$) negative, absolut genommen sehr grosse Fehler vorliegen. Kriterium III und V (zumal der positive Wert von $\mathfrak{B}$) decken eine systematische Fehlerquelle bloss, durch die benachbarte Werte ähnlich beeinflusst werden.

Die Abweichungen der gefundenen Werte $\Delta_r \frac{\sqrt{\eta}}{\sqrt{\tau}}$ von ihrem Mittel können demnach nicht rein zufälliger Natur sein. Sie sind vielmehr erkannt als Folge einer noch nicht aufgeklärten prinzipiellen Fehlerquelle, die bewirkt, dass im Gebiet der 20—50%igen Mischungen die Verschiebungen kleiner ausfallen als die Theorie verlangt. Da die Versuchsbedingungen bei allen Gemischen die gleichen waren, liegt meines Erachtens keine andere Erklärungsmöglichkeit vor, als durch die besondern Einwirkungen der Moleküle der Mischungen auf die Zinnoberteilchen. Näher darauf einzugehen, ist hier jedoch nicht der Platz (vgl. S. 64).

VI. Absolute Messungen.

Nach den bisher besprochenen relativen Messungen habe ich auch Messungen vorgenommen, um die Einsteinsche Formel auf ihre absolute Gültigkeit zu prüfen. Dazu war nur nötig, den Radius der Teilchen zu messen. Diesen habe ich nach zwei Methoden zu bestimmen gesucht.

A. Erste Methode zur Bestimmung des Radius.

An Gummiguttiteilchen, deren Radius 0·212 μ betrug, hatte Perrin im Laufe seiner Untersuchungen gezeigt, dass für sie das Gesetz von Stokes gültig ist. Dieses lautet: Wirkt eine Kraft K in einer Flüssigkeit von der Zähigkeit η auf ein Teilchen vom Radius ϱ, so erhält dieses eine konstante Endgeschwindigkeit v von der Grösse:

$$v = \frac{K}{6\pi\eta\varrho}.$$

Wenn das Teilchen unter dem alleinigen Einfluss der Schwere in in der umgebenden Flüssigkeit fällt, so ist die wirkende Kraft K das scheinbare Gewicht der Kugel in der Flüssigkeit:

$$K = {}^4/_3\,\varrho^3\pi\delta\,.\,g,$$

wo δ der Dichteunterschied von Teilchen und Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung ist. Setzt man diesen Wert ein, so ergibt sich die Geschwindigkeit v zu:

$$v = \frac{2}{9}\,\frac{\varrho^2\delta g}{\eta}.$$

So folgt für den Radius die Formel:

$$\varrho^2 = \frac{9v\eta}{2\delta g},$$

Der Versuch lässt sich leicht durchführen. Um Störungen durch Konvektionsströmungen zu vermeiden, nimmt man ihn in einer Kapillare vor. Diese wird in einen Thermoregulator gestellt, und es wird beobachtet, wie schnell sich die Suspension setzt. Man hat dabei zu beachten, dass infolge der Brownschen Bewegung ein nicht geringer Bruchteil der Teilchen entgegen der Einwirkung der Schwere nach oben getrieben wird. Dieser Umstand tritt nach einiger Zeit deutlich zur Geltung, insofern die Grenze der Suspensionswolke gegen die überstehende reine Flüssigkeit immer verwaschener wird.

Bei dem besten dieser Versuche ergab sich die Geschwindigkeit v zu $8 \cdot \frac{3}{700} \cdot \frac{1}{60^2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$; η (Wasser von 15·3°) zu 0·0113; δ zu 8·09 — 1 und daraus:

$$\varrho = 0{\cdot}84 \,.\, 10^{-5}\text{cm} = 84\,\mu\mu\,.$$

B. Zweite Methode zur Bestimmung des Radius.

Trotzdem Perrin in seinen Arbeiten die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse nachgewiesen zu haben glaubte, habe ich der Sicherheit halber unternommen, den Radius der Teilchen nach einer Methode zu messen, die einer so zweifelhaften Hypothese, wie es die Einführung des Stokesschen Gesetzes ist, entbehrte. Diese zweite Methode beruht darauf, dass wir — unter Annahme der Kugelgestalt der Teilchen — den Radius der Teilchen kennen, wenn wir die Zahl der Teilchen und die Menge Zinnober in 1 ccm der Suspension kennen.

Die Zahl der Zinnoberteilchen in 1 ccm Suspension.

Die Auszählung der Teilchen geschah mit Hilfe einer von der Firma C. Zeiss freundlichst überlassenen Zählkammer[1]), deren Höhe laut Angabe der Firma und nach eigener Prüfung 0·05 mm betrug. Es wurde auf photographischem Wege vorgegangen. Trotzdem die Teilchen sich nach längerer Zeit infolge ihrer Schwere zumeist in der Nähe des Bodens der Kammer aufhielten (vgl. hierzu die Messungen Perrins über die Vertikalverteilung der Teilchen in einer Suspension), und trotz Anwendung eines Mikroskops von möglichst grosser Sehtiefe gelang es nicht, alle Teilchen auf die Platte zu bannen. Doch war die Zahl der nicht verzeichneten Teilchen nach diesbezüglichen Versuchen mit grosser Genauigkeit festzustellen und überdies sehr klein gegenüber der Gesamt-

[1]) Der Firma C. Zeiss gebührt für ihr freundliches Entgegenkommen mein herzlichster Dank.

zahl der Teilchen. Es ergab sich auf diesem Wege aus mehrern Messungen die Zahl der Teilchen im ccm zu $1{\cdot}11 . 10^8$.

Sodann benutzte ich zur Auszählung noch ein subjektives Verfahren. Ich zählte die Teilchen, die sich in einem durch eine kleine Blende von bekannter Abmessung begrenzten Raum befanden. Da ich diesmal ein Instrument von geringerer Gesichtsfeldtiefe wählte, zählte ich die Teilchen in einer untern und einer obern Höhenschicht und konnte dabei so vorgehen, dass ich gewiss war, keine Teilchen in einer Zwischenschicht doppelt gezählt zu haben. Demzufolge musste dieses Verfahren eine untere Grenze für die Zahl der Teilchen liefern. In der Tat erhielt ich auf diesem Wege einen etwas kleinern Wert als oben, nämlich $1{\cdot}00 . 10^8$ Teilchen im ccm.

Nach dem Gesagten scheint der Wert $1{\cdot}11 . 10^8$ mit grosser Genauigkeit die Zahl der Teilchen im ccm anzugeben.

Bestimmung der Menge Zinnober in 1 ccm Suspension.

Um die Menge Zinnober in 1 ccm der Suspension zu bestimmen, konnte ich nicht einfach eine gewisse Menge der Suspension eindampfen und den Rückstand wägen. Denn im Laufe der Untersuchungen hatte sich die Ausgangssuspension trotz grösster Vorsicht nicht unbedeutend verunreinigt; wahrscheinlich durch Einwirkung des Wassers auf das Aufbewahrungsglas, sowie dadurch, dass das verwandte Wasser nur gewöhnliches destilliertes Wasser war. Die genannte Bestimmung musste deshalb auf anderem Wege vorgenommen werden.

Ich wählte dazu eine Elektroanalyse; in den Einzelheiten habe ich mich an die Angaben von Edgar F. Smith[1]) gehalten.

Zinnober ist in einem Überschuss von Na_2S löslich. Durch diese Lösung schickte ich einen Strom, dessen Dichte an der Kathode 0·15 Amp. auf 100 qcm und dessen Spannung ca. 2 Volt betrug. Die Temperatur wurde auf 50 bis 60° gehalten. Nach sechsstündiger Einwirkung wurde die Analyse unterbrochen, die mattierte *Pt*-Kathode[2]) mit dem *Hg*-Niederschlag in reinem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Damit kein *Hg* verdampfte, stellte ich im Exsikkator, sowie im Wagekasten ein offenes Gefäss mit *Hg* auf.

Da es sich um eine Mikroanalyse handelte, musste ich besonders sorgfältig verfahren. Ich machte deswegen vor der definitiven Analyse eine Reihe von quantitativen Voranalysen, bei denen ich von ab-

[1]) Quantitative Elektroanalyse, Leipzig 1908.

[2]) Dieselbe wurde mir aus dem chemischen Institut von Herrn Dr. Flade freundlichst überlassen.

gewogenen Mengen *Hg*-Salz ausging und so genau berechnen konnte, wie gross die an der Kathode abgeschiedene Menge *Hg* sein musste. Als Ausgangssubstanzen wählte ich hierbei drei verschiedene Arten: einmal reinen Zinnober, sodann reines Sublimat und endlich solchen Zinnober, den ich beim fraktionierten Zentrifugieren übrig behalten hatte, der also mit dem Zinnober meiner Ausgangssuspension identisch war. Diesen übrig behaltenen Zinnober musste ich vorher natürlich reinigen, was durch verschiedentliches Auszentrifugieren geschah. Es zeigte sich, dass die Analysen aus allen drei Proben dasselbe Resultat ergaben.

Nämlich bei jeder Analyse fehlten einige Prozent *Hg*; man hat Grund, anzunehmen, dass diese beim Waschen oder vor allem durch Verdampfen verloren gehen. Daraus zog ich für meine Mikroanalyse folgende Lehre: um die in Wahrheit vorhandene Menge *Hg* zu erhalten, habe ich zu der gefundenen Menge *Hg* noch einen gewissen Prozentsatz zu addieren. In Fig. 2 sind als Abszissen die Mengen niederge-

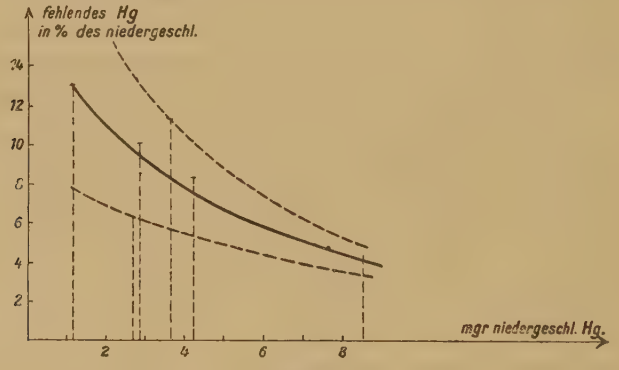

Fig. 2.

schlagenen *Hg*'s, als Ordinaten das fehlende *Hg* in Prozenten des niedergeschlagenen aufgetragen. Die ausgezogene Kurve zeigt uns nun — in der Sprache der Fehlertheorie ausgedrückt — die systematischen Fehler an, der Abstand der gestrichelten Kurven von der ausgezogenen die zufälligen Fehler. So ergibt sich, dass bei einem *Hg*-Niederschlag von 1 mg im Mittel 13% *Hg* hinzu zu addieren sind; ferner dass die gesamte Streuung hier etwa 10% beträgt.

Ich führte zwei definitive Analysen mit je 150 ccm Suspension aus und erhielt als Niederschlag 1·16 und 1·06 mg *Hg*. Diese Menge entspricht unter Anrechnung der oben motivierten 13% einer Menge von $0{\cdot}98 . 10^{-5}$ g Zinnober in 1 ccm Suspension.

2. Bestimmung des Radius.

Unter Annahme der Kugelgestalt der Zinnoberteilchen berechnet sich aus den oben angegebenen Werten für die Zahl der Teilchen und für die Menge Zinnober in 1 ccm der Suspension der Radius der Teilchen zu:

$$\varrho = 1{\cdot}38 \,.\, 10^{-5} \text{ cm} = 138\,\mu\mu.$$

Es ist sehr auffällig, dass dieser Wert für ϱ sich von dem auf dem ersten Wege gefundenen Werte $0{\cdot}84 \,.\, 10^{-5}$ ganz erheblich unterscheidet. Dieser Umstand weist darauf hin, dass das Stokessche Gesetz aus irgendwelchem Grunde hier seine Gültigkeit verliert (vgl. S. 59ff.).

C. Absolute Prüfung des Einsteinschen Gesetzes.

Aus dem Einsteinschen Gesetz (S. 8) und der Beziehung $\Delta_x^2 = \frac{\Delta_\tau^2}{2}$ (S. 33) folgt für die Avogadrosche Konstante die Beziehung:

$$N = \frac{R \,.\, \vartheta \,.\, \tau \,.\, 2}{3 \,.\, \pi \,.\, \eta \,.\, \varrho \,.\, \Delta_\tau^2}.$$

Führt man diese Rechnung an der 55%igen Mischung (natürlich unter Annahme des Werts $\varrho = 1{\cdot}38 \,.\, 10^{-5}$) aus, so erhält man für N die Zahl:

$$N = 19{\cdot}46 \,.\, 10^{23},$$

die von dem Planckschen Wert $6{\cdot}19 \,.\, 10^{23}$ und von dem Perrinschen $7{\cdot}0 \,.\, 10^{23}$ ganz erheblich abweicht. Es dürfte anzunehmen sein, dass dieser Widerspruch wie oben auf die Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes zurückzuführen ist; denn dieses Gesetz ist in der Einsteinschen Formel enthalten.

Geht man umgekehrt von dem Planckschen Wert aus, so ergibt sich für die 55%ige Mischung die berechnete Verschiebung Δ_τ zu $1{\cdot}471\,\mu$, während die tatsächlich gefundene nur 56·4% davon, nämlich $0{\cdot}829\,\mu$ beträgt.

VII. Versuch zur Erklärung der gefundenen Abweichungen von der Theorie.

A. Die körnige Struktur der Oberfläche der Teilchen.

Die beiden Bestimmungen des Radius der Teilchen haben gezeigt, dass in dem vorliegenden Falle das Stokessche Gesetz seine Gültigkeit verliert. Wie schon gesagt, hatte Perrin für seine Suspensionen die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes nachgewiesen. Worin liegt nun dieser offenbare Gegensatz begründet?

Man kann hier an zweierlei denken. Zunächst haben bei Perrin Teilchen und umgebende Flüssigkeit nahezu gleiches spezifisches Gewicht: Gummigutti mit 1·207 und Mastix mit 1·06 gegenüber Wasser. Ich dagegen verwandte Zinnoberteilchen vom spezifischen Gewicht 8·09 in Glycerin—Wassergemischen, deren spezifisches Gewicht wenig über 1 betrug. Ein anderer Unterschied ist der, dass Gummigutti und Mastix Körner von vollkommener Kugelgestalt ergeben, wie man an den grössern, mikroskopisch auflösbaren Körnern deutlich wahrnehmen kann, Zinnober dagegen nicht. Im folgenden soll untersucht werden, welcher von den beiden Umständen ausschlaggebend ist als Ursache für die gefundenen Abweichungen.

Während meiner Versuche erhielt ich Kenntnis von den Untersuchungen, die The Svedberg gemeinsam mit K. Inouye von 1910 an angestellt hatte[1]). Die Methode, die Svedberg in diesen Versuchen einschlug, hat mit der seiner Arbeiten von 1906 nichts mehr gemein. Andrerseits unterscheidet sie sich doch ganz erheblich von den von Perrin und Seddig eingeschlagenen Methoden. Es würde zu weit führen, sie hier auseinanderzusetzen, und es sei deshalb auf Svedbergs eigene Darstellung verwiesen[2]). Die Resultate, die Svedberg erhielt, waren folgende.

Untersucht wurden Goldhydrosole von verschiedener Herkunft. Die Teilchengrösse schwankte zwischen 23 und 63 $\mu\mu$, war also durchweg etwas kleiner als die Grösse der von mir untersuchten Teilchen. Bei allen Teilchen zeigte sich nun, dass die Verschiebung Δ_x gegenüber dem von der Einsteinschen Formel verlangten Wert zu klein ausfiel. Sie betrug im günstigsten Falle 98%, im ungünstigsten nur 53% vom verlangten Wert. Und zwar zeigt sich, dass die Abweichungen um so grösser ausfallen, je grösser die Teilchen sind. Ferner zeigt sich, zumal bei den kleinern Teilchen, dass die Abweichungen dann grösser als sonst sind, wenn man gemäss der Herkunft der Teilchen deren Oberfläche unregelmässig und körnig annehmen kann. Svedberg gibt zwei Gründe für diese von ihm gefundenen Abweichungen an: einmal den, dass die Teilchen von der Kugelgestalt abweichen, also etwa Nadel- oder Blättchenform besitzen; dann aber den, dass die Oberfläche der Teilchen unregelmässig, etwa körnig ist.

In der Tat legen Svedbergs Versuche nahe, einen vermutlichen

---

[1]) The Svedberg, Kolloidzeitschr. **7**, 1 (1910); The Svedberg u. K. Inouye, Ark. f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk. Akad. Stockholm, **4**, 19 (1911); Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1912.

[2]) Existenz der Moleküle, S. 123 ff.

Einfluss des spezifischen Gewichts der Teilchen auf ihre Bewegung von der Hand zu weisen. Geben doch die Versuche an den kleinsten Goldteilchen, die man gemäss ihrer Herkunft als nahezu kugelförmig ansehen durfte, auch nahezu den von der Einsteinschen Formel verlangten Wert!

Die Brownsche Bewegung nadelförmiger Teilchen (Annahme eines gestreckten Rotationsellipsoides) wurde von K. Przibram[1]) theoretisch und experimentell untersucht. Es zeigte sich, dass die Verschiebung in der Richtung der Längsachse grösser ist als in der Richtung der Querachse. Nach meiner Durchrechnung der dort angegebenen Formeln beträgt z. B. für das Achsenverhältnis 5 : 1, die Verschiebung in Richtung der Längsachse 98·6% und in Richtung der Querachse 85·3% von derjenigen Verschiebung, die das Teilchen in einer beliebigen Richtung haben würde, wenn es bei gleichem Volumen Kugelgestalt besässe. Eine derartig starke Abweichung von der Kugelgestalt ist aber bei den von mir untersuchten Teilchen ausgeschlossen, weil man sie mikroskopisch hätte wahrnehmen müssen. Betrug doch der Durchmesser meiner Teilchen 276 $\mu\mu$ bei Annahme von Kugelgestalt, eine Grösse, die eben über dem Auflösungsvermögen eines Immersionssystems liegt. Den Einfluss einer etwaigen Blättchengestalt konnte ich bis jetzt nicht näher berechnen. Alles in allem scheint es, als ob allerdings die Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt (Blättchen oder Nadelform) die Brownsche Bewegung verlangsamen muss, jedoch nicht in dem Masse, dass dadurch die gefundenen Abweichungen genügend erklärt werden könnten.

Nach dem Gesagten bleibt als Hauptgrund für die Abweichungen die unregelmässige, zackige oder körnige Struktur der Teilchen übrig.

B. Über die Gültigkeitsgrenzen des „erweiterten Stokesschen Gesetzes".

Es ist hier am Platze, einiges über die Gültigkeitsgrenzen des Stokesschen Gesetzes zu sagen.

Wirkt auf einen Körper eine zeitlich konstante Kraft K stets in gleicher Richtung, so erfährt der Körper eine Beschleunigung. Bewegt sich der Körper in einem reibenden Medium, so erfährt er dabei einen Widerstand, der stets der wirkenden Kraft entgegen gerichtet ist. Dieser Widerstand wächst mit wachsender Geschwindigkeit; schliesslich gibt es eine Geschwindigkeit, von der an die Kraft K und der Widerstand sich das Gleichgewicht halten. Nennen wir diese Geschwindigkeit ein für allemal v, so sind im wesentlichen zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

[1]) Wiener Ber. **121**, Abt. 2a (1912).

1. Ist die Geschwindigkeit v gross (z. B. die Geschwindigkeit grösserer fallender Körper in der Luft), so gilt die Beziehung, dass im Grenzfalle der „Trägheitswiderstand“ proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit ist.

2. Uns dagegen wird hier der zweite Fall beschäftigen, wo die Geschwindigkeiten verhältnismässig klein sind. In diesem Falle gilt, dass der „Reibungswiderstand“ proportional der Geschwindigkeit v ist. Ist also $\Re$ der Reibungswiderstand, den der Körper bei der Geschwindigkeit 1 erfährt, so ist im Falle des oben erwähnten Gleichgewichts:

$$\Re = \frac{K}{v}.$$

Aus der Hydrodynamik folgt für diesen Reibungswiderstand die Beziehung:

$$\Re = \eta \cdot \gamma, \qquad (1)$$

wo η die innere Reibung der umgebenden Flüssigkeit und γ eine geometrische Grösse von linearer Dimension ist, die sich je nach der Gestalt des bewegten Körpers anders berechnet. Speziell im Fall einer Kugel hat Stokes gefunden, dass γ den Wert $6\pi\varrho$ hat.

Es fragt sich nunmehr nach den Gültigkeitsgrenzen der Stokesschen Formel [und damit der Formel (1), gewissermassen der „erweiterten Stokesschen Formel“]. Die in den letzten Jahren angestellten Versuche zur Bestimmung des Werts des Elementarquantums haben Anlass zu genauern Untersuchungen auf diesem Gebiete gegeben.

Da Formel (1) aus der Hydrodynamik abgeleitet ist, ergibt sich von selbst, dass sie ihre Gültigkeit bei molekularen Dimensionen verlieren kann. In der Tat ergibt sich ein ganz anderes Abhängigkeitsgesetz, wenn das Verhältnis $\frac{\varrho}{\lambda}$ klein ist (ϱ = Radius des kugelförmig angenommenen Teilchens, λ = mittlere Weglänge der umgehenden Moleküle). v. Smoluchowski[1]) hat gezeigt, dass in diesem Falle:

$$\Re = \frac{2\pi}{3} \varrho^2 . m N c$$

ist, wo m und c die Masse und Geschwindigkeit der umgebenden Moleküle, N deren Anzahl in ccm bedeuten.

Die Gültigkeitsgrenze der Stokesschen Formel nach diesem Gebiet zu ist theoretisch von Cunningham[2]) gefunden. Er stellte folgende Formel auf:

[1]) Ann. d. Phys. [4] **21**, 771 (1906).
[2]) Proc. Roy. Soc. **83**, 357 (1910).

$$\Re = 6\pi\eta \frac{\varrho}{1 + A\frac{\lambda}{\varrho}}.$$

Hier bedeutet A einen Zahlenfaktor, dessen Grösse von der Annahme abhängt, die man über die Mechanik des Stosses macht; er kann zwischen 0·82 und 1·63 betragen.

Man erkennt, dass diese Formel tür grosse Werte von $\frac{\varrho}{\lambda}$ in die Stokessche Formel übergeht. Anderseits erkennt man leicht, dass sie für kleine Werte von $\frac{\varrho}{\lambda}$ in die von Smoluchowski angegebene Formel übergeht. Denn in diesem Falle dürfen wir setzen (indem wir ein Gas als umgebendes Medium voraussetzen):

$$\eta = \frac{1}{3} m . N . c . \lambda;$$

daraus folgt:

$$\Re = 2\pi m N c \lambda \frac{\varrho^2}{A\lambda},$$

$$\Re = \frac{2}{A}\pi\varrho^2 . m . Nc.$$

Bis auf die Unstimmigkeit, dass sich hieraus A in Cunninghams Formel zu dem hohen Wert 3 ergibt, ist die Übereinstimmung mit der Formel v. Smoluchowskis vollkommen.

Die angegebene Formel von Cunningham wurde vor allem durch die Versuche von L. W. Mc Keehan[1]) bestätigt. Betreffs des Faktors A machen es die Versuche von Mc Keehan wahrscheinlich, „dass ein auf einen festen Körper auftreffendes Molekül in die Molekülschicht an der Oberfläche verstrickt wird und nach einer Anzahl von Zusammenstössen wieder austritt, wobei seine Austrittsrichtung im allgemeinen senkrecht zur Oberfläche ist". v. Smoluchowski[2]) dagegen schliesst aus eben diesen Versuchen von Mc Keehan, dass die Kugeloberfläche die einfallenden Moleküle vollkommen diffus reflektiert.

Diese Korrektur der Stokesschen Formel hat in unserem Fall keine Bedeutung; beträgt doch der Radius meiner Teilchen $1{\cdot}38 . 10^{-5}$ cm, während die mittlere Weglänge λ selbst in Luft nur mehr $0{\cdot}95 . 10^{-5}$ cm beträgt und bei Flüssigkeiten ganz erheblich kleiner ist (man kann im allgemeinen sogar annehmen, dass die Dimensionen der Moleküle in Flüssigkeiten grösser als die der mittlern Weglänge sind; man denke an die Association).

[1]) Physikal. Zeitschr. **12**, 707 (1911).

[2]) Physikal. Zeitschr. **13**, 1135 (1912).

Fragen wir nach der andern Seite der Gültigkeitsgrenze des Stokesschen Gesetzes, so haben wir nach der Grenze der Geschwindigkeit zu fragen. Hier ist vor allem eine Arbeit von R. Ladenburg[1]) anzuführen. Er konnte das Stokessche Gesetz — bis auf einen geringen Einfluss der Gefässwände — für Stahlkugeln von einem Radius bis zu 2 mm bestätigen, die in venezianischem Terpentin ($\eta =$ ca. 1300 abs.) fielen. Dabei betrug die Endgeschwindigkeit im äussersten Falle ca. $^1/_3$ mm in der Sekunde Eine derartige Geschwindigkeit wurde in meinem Falle bei weitem nicht erreicht.

Nach Lord Rayleigh[2]) muss $v.\varrho.\sigma$ [$\sigma =$ spez. Gew. der umgebenden Flüssigkeit] klein sein gegen η, wenn das Stokessche Gesetz seine Gültigkeit nach dieser Richtung hin behalten soll. In unserem Fall ist

$$v.\varrho.\sigma \text{ [für Wasser]} = \frac{8.3}{700.60^2}.1{\cdot}38.10^{-5}.1$$

ganz sicherlich klein gegenüber:

$$\eta = 9.10^{-3}.$$

C. Anwendung auf unsern Fall.

Wie aus den angeführten Überlegungen hervorgehen dürfte, ist die Formel

$$\Re = \eta.\gamma \qquad (1)$$

für unsern Fall als durchaus gesichert anzunehmen. Schreiben wir diese Formel wegen der Analogie mit der Stokesschen Formel in der Form

$$\Re = 6\pi\eta P,$$

so ist folgendes zu tun. Ich setze diesen Wert für $\Re$ in die auf S. 53 und ff. verwandte Formel

$$v = \frac{K}{6\pi\eta\varrho}$$

ein und erhalte so statt der Formel auf S. 53 die Formel:

$$\varrho^3 = \frac{9v\eta P}{2\delta g}.$$

Statt $^4/_3\pi\varrho^3 s$ wäre hier besser die Masse m eines Zinnoberteilchens eingeführt worden. Doch ändert dies an der Berechnung von P nach obiger Formel nichts. Führen wir nun in diese Formel den durch Wägen und Auszählen (vgl. S. 56 ff.) ermittelten Wert

$$\varrho = 1{\cdot}38.10^{-5} \text{ cm}$$

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **22**, 287 (1907).

[2]) Phil. Mag. **36**, 354 (1893).

ein, so erhält man

$$P = 3{\cdot}73 \,.\, 10^{-5} \text{ cm.}$$

Statt der Einsteinschen Δ-Formel würden wir so die Formel erhalten:

$$\Delta_\tau^2 = \frac{2 R \vartheta \tau}{N \,.\, 3 \pi \eta P}.$$

Unser Wert P ist nach obigem aus Fallversuchen in Wasser vermittelt worden. Da die Grösse P für dieselben Zinnoberteilchen, aber in den andern Gemischen nicht von vornherein dieselbe sein muss (vgl. hierzu S. 64), so folgt, dass ich in die so gewonnene Δ-Formel auch nur die Daten meiner Versuche an Wasser einsetzen darf. Diese sind:

$$\vartheta = 273 + 25$$

$$\tau = 0{\cdot}26$$

$$\eta = 9{\cdot}00 \,.\, 10^{-3}$$

$$\Delta_\tau = \frac{10{\cdot}30}{13\,600} \text{ mm} = 7{\cdot}57 \,.\, 10^{-5} \text{ cm.}$$

Durch Einsetzen dieser Werte erhält man für die Avogadrosche Konstante den Wert

$$N = 7{\cdot}20 \,.\, 10^{23},$$

der eine auffallende Übereinstimmung mit dem von Perrin gefundenen Wert zeigt.

Diese Art der Berechnung zeigt, wie wichtig es ist, jedesmal die Grösse P, die anstatt ϱ in die Stokessche Formel eingeht, experimentell zu bestimmen. Um diese Messung allemal leicht und ohne viel Umstände ausführen zu können, ist es vielleicht angebracht, bei spätern Versuchen folgendermassen zu verfahren. Man beobachtet im vertikalen Gesichtsfeld und misst nachher nicht die Grösse Δ_τ aus, sondern die Grössen Δ_x und Δ_z, wo Δ_x die Komponente der Verschiebung nach der Horizontalen, Δ_z diejenige nach der Vertikalen bedeutet. Augenscheinlich muss Δ_x direkt das Δ_x der Einsteinschen Formel ergeben. Δ_z dagegen enthält noch das Stückchen ζ, um das ein Teilchen infolge seiner Schwere während der Beobachtungszeit τ gefallen ist, dient also zur Bestimmung von P oder γ. Selbstverständlich bleibt es erforderlich, den Wert des Radius, bzw. der Masse des Einzelteilchens auf direktem Wege zu bestimmen.

D. Einfluss von Komplexmolekülen aus Glycerin und Wasser.

Nunmehr kämen nur noch die etwas grössern Abweichungen bei den 20—50%igen Mischungen in Frage. Zu ihrer Erklärung ziehe ich das Vorhandensein von Komplexmolekülen aus Glycerin- und

Wassermolekülen heran. Gegenüber den einfachen Wasser-, bzw. Glycerinmolekülen verhalten sich die linearen Abmessungen der Unregelmässigkeiten in der Oberfläche der Teilchen vielleicht gleichartig; gegenüber den Komplexmolekülen dagegen vielleicht andersartig. Das liefe also darauf hinaus, dass die Konstante γ bei Anwesenheit von Komplexmolekülen eine andere Grösse annimmt.

Man kann sich die Einwirkung des genannten Umstands etwa unter folgendem Bild veranschaulichen. Die Unregelmässigkeiten in der Oberfläche des Teilchens kann man sich als Zacken und Löcher vorstellen. Sind in diese Löcher einmal die Moleküle der Flüssigkeit hineingeraten, so kommen sie so leicht nicht wieder heraus und hemmen so die Bewegung des Teilchens. Bekanntlich nimmt man ja auch bei der Transpirationsmethode nach Poiseuille an, dass die Flüssigkeitsschicht, die sich unmittelbar an der Glaswand befindet, an dieser anhaftet. Man denke auch an das Resultat Mc Keehans, dass die Moleküle sich an der Oberfläche des Teilchens gegenseitig verstricken. Verfolgen wir das Bild noch weiter, so kann man sich vorstellen, dass solche Teilchen, die gut zwischen die Zacken hineinpassen, die Bewegung stärker als andere verzögern werden. Ich vermutete daher in den 20—50%igen Mischungen die Anwesenheit von Komplexmolekülen aus Wasser und Glycerin, die wegen ihrer zufällig geeigneten Grösse sich leichter zwischen die Zacken einklemmen.

Diese Annahme erfährt eine ganz wesentliche Stütze durch Überlegungen, die sich an eine von Dolezalek[1]) gegebene Theorie binärer Gemische anschliessen.

Ohne im weitern auf die genannte Theorie näher einzugehen, entnehme ich der Arbeit folgendes: Gehen die beiden Komponenten keine Komplexverbindung ein, so ist

$$\sqrt{\eta_m} = V_1\sqrt{\eta_1} + V_2\sqrt{\eta_2}.$$

Hier ist η_m die innere Reibung des Gemisches, in dem die Komponente 1 das Teilvolumen V_1 und die Komponente 2 das Teilvolumen V_2 einnimmt ($V_1 + V_2 = 1$). Tabelle 9 enthält die nach obiger Formel berechneten und die gefundenen Werte von $\sqrt{\eta_m}$, sowie in der letzten Spalte die prozentischen Abweichungen. Tabelle 9 zeigt also, dass eine Komplexverbindung existiert; ferner erfährt sowohl Δ_r laut Tabelle 6 und 7 wie $\sqrt{\eta}$ laut Tabelle 9 bei der 40%igen Mischung die stärkste prozentische Abweichung. Da in der Einsteinschen Formel Δ_r und $\frac{1}{\sqrt{\eta}}$ einander entsprechen, so darf man in der Tat vermuten — wenn

[1]) Zeitsch. f. physik. Chemie **83**, 45 (1913).

man obigen Einfluss der Komplexmoleküle annimmt —, dass die stärksten relativen Abweichungen von Δ_r und $\sqrt{\eta}$ in gleichen Gemischen vorhanden sein werden.

Tabelle 9.

Mischung	$(\sqrt{\eta_m})$ gef.	$(\sqrt{\eta_m})$ ber.	Abweichung in %
H_2O	3·00	3·00	—
15%	3·68	7·06	— 47·9
30 „	4·66	11·12	— 58·1
35 „	5·06	12·47	— 59·4
40 „	5·53	13·82	— 60·0
50 „	6·72	16·53	— 59·3
55 „	7·60	17·88	— 57·5
75 „	12·76	23·29	— 45·4
Glycerin	30·05	30·05	—

VIII. Kurze Zusammenfassung der Resultate.

1. Die von Ed. Hagenbach an der Poiseuilleschen Formel angebrachte Korrektion ist auch bei der Methode des Hin- und Herströmens anzuwenden.

2. Die innere Reibung von einer Reihe von Glycerin—Wassergemischen wurde nach der Methode des Hin- und Herströmens gemessen.

3. Für dieselben Gemische wurde unter sorgfältigster Temperaturregulierung die Verschiebung von eingebetteten Zinnoberteilchen von unter sich gleichem Radius nach einer ultramikrophotographischen Methode bestimmt.

4. Das Verteilungsgesetz für die Verschiebungen der Teilchen in der Ebene wurde bestimmt und von den Beobachtungen bestätigt.

5. Es wird abgeleitet, wie aus dem mittlern Fehler von n gemessenen Verschiebungen der mittlere Fehler der Einzelmessung zu schliessen ist. Trotz eines andern Verteilungsgesetzes ergibt sich das gleiche Resultat wie in der Gaussschen Fehlertheorie.

6. Es ist zwar unbequemer, jedoch vorteilhafter, aus den Beobachtungen direkt das Quadratmittel $\Delta_r = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_1^n r_z^2}$ zu bilden, als von dem arithmetischen Mittel durch einen Übergangsfaktor zum Quadratmittel überzugehen.

7. Für Glycerin—Wassergemische von reinem Wasser bis zu 75%iger Mischung ergibt sich im allgemeinen eine hinreichende relative Bestätigung der Einsteinschen Formel. Nur in einem Gebiet von 20

bis 50% Glyceringehalt zeigt sich eine merkwürdige Abweichung, die von einem prinzipiellen Fehler verursacht sein muss.

8. Der Radius der Zinnoberteilchen wird nach zwei Methoden gemessen; dabei ergibt sich die Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die fragliche Suspension.

9. Im Einklang hiermit ergibt sich ebenfalls, dass das Einsteinsche Gesetz absolut genommen für die verwandte Zinnobersuspension ungültig ist. Die gefundenen Verschiebungen betragen nur etwa die Hälfte der von der Theorie verlangten.

10. Als Grund für die absolut genommene Ungültigkeit des Einsteinschen Gesetzes wird eine körnige Struktur der Oberfläche der Teilchen herangezogen. Speziell im Gebiet der 20—50%igen Mischungen wird ein Einfluss von Komplexmolekülen aus Glycerin und Wasser vermutet.

11. Es werden die Gültigkeitsgrenzen des „erweiterten Stokesschen Gesetzes“ (vgl. S. 59) untersucht und gezeigt, dass die vorliegenden Verhältnisse vollkommen innerhalb der Grenzen liegen. Mittels einer allgemeinen Formel der Hydrodynamik wird statt des Radius ϱ der Teilchen wegen ihrer körnigen Oberfläche eine allgemeinere geometrische Grösse $\left(\gamma, \text{ bzw. } P = \frac{\gamma}{6\pi}, \text{ vgl. S. 62}\right)$ eingeführt und experimentell bestimmt. Auf diesem Wege ergibt sich nahe Übereinstimmung mit dem Einsteinschen Gesetz; die Avogadrosche Zahl ergibt sich zu $N = 7{\cdot}20 \,.\, 10^{23}$.

In der Folgezeit sollen die hier mitgeteilten Untersuchungen nach folgenden Gesichtspunkten im Marburger physikalischen Institut fortgesetzt werden:

1. Die Abhängigkeit der Brownschen Bewegung sowohl von der innern Reibung wie von der Temperatur soll in sehr zähen Flüssigkeiten untersucht werden.

2. Es soll der Reibungswiderstand und zugleich die Grösse der Brownschen Bewegung von „Teilchen“ verschiedener Herkunft untersucht werden, und zwar — wie nach S. 64 erforderlich zu sein scheint — in verschiedenen Flüssigkeiten. Bei all diesen Untersuchungen soll möglichst — wie auf S. 63 begründet — im vertikalen Gesichtsfeld beobachtet werden.

Marburg i. H., Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1913.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. Richarz

möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete fördernde Interesse, welches er ihr entgegenbrachte.

Ebenso bin ich zu grossem Dank verpflichtet

Herrn Dr. K. Stuchtey

und

Herrn Privatdozent Dr. F. Jentzsch,

die mich bei meinen Untersuchungen mit Rat und Tat unterstützten.

Lebenslauf.

Am 18. Mai 1891 wurde ich, Karl Seelis, als Sohn des Lehrers Wilhelm Seelis zu Langerfeld, Kreis Schwelm in Westfalen, geboren. Ich gehöre dem lutherischen Bekenntnis an und bin preussischer Staatsangehöriger. Von Ostern 1898 bis 1900 besuchte ich die Volksschule zu Schwelm und trat Ostern 1900 daselbst in das Prorealgymnasium ein. Von Ostern 1906 an besuchte ich das Reformrealgymnasium zu Barmen, welches ich Ostern 1909 mit dem Reifezeugnis verliess, um mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften zu widmen. Das erste Semester verlebte ich in Greifswald; von Herbst 1909 bis Herbst 1913 war ich in Marburg immatrikuliert. Das Examen rigorosum bestand ich am 9. Juli 1913. In der folgenden Zeit war ich Assistent am physikalischen Laboratorium der optischen Werke von Dr. E. Leitz, Wetzlar.

Meine akademischen Lehrer waren

in Greifswald:

v. Auwers, Kögel, Starke, Thomé.

in Marburg:

Bauer, Elster, Feussner, Hensel, Kayser, Misch, Natorp, Neumann, Richarz, Schulze, Take, Thiel, Zincke.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.